

EXPERIENTIA



REVUE MENSUELLE DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES
MONATSSCHRIFT FÜR DAS GESAMTE GEBIET DER NATURWISSENSCHAFT
RIVISTA MENSILE DI SCIENZE PURE E APPLICATE
MONTHLY JOURNAL OF PURE AND APPLIED SCIENCE

Editores:

A.v. MURALT · L. RUZICKA · J. WEIGLE

Bern

Zürich

Genève

Redactor: P.-D. Dr. H. Mislin, Basel

VERLAG BIRKHÄUSER AG. · BASEL

SUISSE · SCHWEIZ · SVIZZERA · SWITZERLAND

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY

Vol. III - Fasc. 3

15. III. 1947

Fr. 2.—

SOMMAIRE - INHALT - SOMMARIO - CONTENTS

- J. J. TRILLAT: La diffraction des électrons et ses applications 85
R. KOBLET: Über die Reservestoffbildung in landwirtschaftlichen Kulturpflanzen 95

Brèves communications - Kurze Mitteilungen - Brevi comunicazioni - Brief reports

- E. BRANDENBERGER, FR. DE QUERVAIN und H. R. SCHINZ: Röntgenographische und mikroskopisch-kristallographische Untersuchungen an Harnsteinen 106
K. H. MEYER, ED. H. FISCHER et P. BERNFELD: Cristallisation de l' α -amylase de pancréas 106
C. DJERASSI, C. R. SCHOLZ: The Bromination of saturated 3-Ketosteroids with N-Bromo-Imides 107
E. AUBEL, A. J. ROSENBERG, J. SZULMAJSTER: Action de l'eau oxygénée sur un anaérobie strict 107
O. HOFFMANN-OSTENHOF, E. BIACH und SEPP GIERER: Hemmungswirkungen verschiedener Indophenole auf die Wasserstoffperoxydzersetzung durch Blutkatalase 108
K. HOHL: Die Beeinflussung der Mitose durch Urethan 109
W. SCHULER: Über den Wirkungscharakter verschiedener Antibiotika *in vitro* 110
A. STOLL, J. RENZ und A. BRACK: Antibiotika aus Flechten 111
A. STOLL und E. SEEBECK: Über Alliin, die genuine Muttersubstanz des Knoblauchöls 114
A. STOLL, A. BRACK und J. RENZ: Die antibakterielle Wirkung der Usninsäure auf Mykobakterien und andere Mikroorganismen 115
J. J. BOUCKAERT et B. DE LANDSHEERE: Technique pour l'étude des propriétés vasoconstrictrices du sang veineux rénal 117
E. PHILIPPOT et M. J. DALLEMAGNE: La toxicité du gammexane 118
L. MASSART, G. PEETERS, J. DE LEY and R. VERCAUTEREN: The Influence of Dyes on the Respiration of Baker's Yeast 119
H. MOSER: Ein Verfahren zur kolorimetrischen Bestimmung des Thyroxins (Pro Laboratorio) 119
W. SCHULER: Differenzierung der Wirkung von Desinfizienzien *in vitro* (Disputanda) 121

Nouveaux livres - Buchbesprechungen - Recensioni - Reviews

- Principles of Micropalaeontology. By Martin F. Glaessner (Melbourne University Press in association with Oxford University Press, Melbourne and London 1945) (Ref. P. Brönimann) 121
Currents in Biochemical Research. By David E. Green (Interscience Publishers, Inc., New York 1946) (Ref. Ch. Wunderly) 122

Informations - Informationen - Informazioni - Notes

- Experientia majorum - Il Centro Ricerche Geominerarie dell'I.R.I. (Napoli) 122/124

«Experientia» publiera:

1. des *articles originaux* sur les récentes recherches scientifiques écrits dans une des langues principales;
2. de *brèves communications*;
3. informera ses lecteurs des événements marquants de la vie scientifique, donnera des *comptes rendus concernant les récentes publications, les congrès et les assemblées*.

«Experientia» si propone di pubblicare:

1. *articoli originali riassuntivi*, in una delle principali lingue usate dalla scienza, ad opera di autori di diversi paesi, su risultati scientifici di grande interesse;
2. *brevi comunicazioni*
3. *recensioni di nuovi libri, relazioni di congressi e riunioni*, come pure altre comunicazioni su importanti avvenimenti nel campo delle scienze naturali.

Die «Experientia» stellt sich die Aufgabe:

1. durch *zusammenfassende Originalartikel* in einer der wissenschaftlichen Hauptsprachen von Autoren aus verschiedenen Ländern über Forschungsergebnisse berichten zu lassen, die im Vordergrund des Interesses stehen;
2. *kurze Mitteilungen* aufzunehmen;
3. durch Besprechung neuerschienenen *Bücher*, durch Referate über *Kongresse und Versammlungen* sowie durch andere Mitteilungen über die bedeutendsten Ereignisse des naturwissenschaftlichen Lebens zu informieren.

The aim of «Experientia» is:

1. to publish comprehensive articles embodying the results of recent scientific research. These will be written in one of the principal scientific languages and contributed by authors in various countries;
2. to publish *brief reports*;
3. to give information about the most important events in natural science by means of *reviews of the latest books, reports on congresses and meetings*, as well as through other communications.

E X P E R .

L'«Experientia» paraît le 15 de chaque mois. Vente et abonnement dans toutes les librairies suisses et étrangères, ou directement chez l'éditeur. Prix du numéro fr. 2.—. Abonnement pour un an fr. 20.— pour la Suisse; pour l'étranger fr. 24.—. Ces prix s'entendent en francs suisses.

Adresser toute correspondance touchant la rédaction de l'«Experientia» exclusivement à l'éditeur soussigné.

Dernier délai d'admission pour les manuscrits: 35 jours avant la parution, c'est-à-dire le 10 du mois pour le numéro du mois suivant.

Les auteurs recevront gratuitement, s'ils le désirent, 100 tirés à part de format 14,5 sur 21 cm, sans couverture. Pour le prix d'un nombre plus grand et pour la couverture s'adresser à l'éditeur. Les tirages à part doivent être commandés *avant* l'impression du périodique.

Prix pour les annonces, en Suisse: $\frac{1}{4}$ page fr. 200.—, $\frac{1}{2}$ page fr. 120.—, $\frac{1}{4}$ page fr. 70.—. Placements spéciaux: prix sur demande. Annonces: *Senger-Annoncen*, Zurich 2, Gotthardstraße 61, tél. 25 22 02; Bâle: tél. 3 74 92.

L'«Experientia» est imprimée en Suisse.

Editions Birkhäuser S.A., Bâle 10 (Suisse), Elisabethenstrasse 15, tél. 4 98 00; adresse télégraphique: Edita Bâle.

Die «Experientia» erscheint am 15. jedes Monats und kann im In- und Auslande durch jede Buchhandlung oder direkt beim unterzeichneten Verlag bezogen werden. Der Preis einer Einzelnummer beträgt Fr. 2.—. Das Jahresabonnement kostet in der Schweiz Fr. 20.—; im Ausland Fr. 24.—. Preise in Schweizer Währung.

Alle Zuschriften an die Redaktion der «Experientia» sind ausschließlich an den unterzeichneten Verlag zu richten.

Redaktionsschluß 35 Tage vor Erscheinungstermin, d. h. am 10. des Monats für den folgenden Monat.

Die Autoren erhalten auf Wunsch 100 Gratisseparatabzüge im Format 14,5×21 cm ohne Umschlag. Die Kosten für weitere Sonderdrucke und für Umschläge sind beim Verlag zu erfragen. Separatabzüge sind *vor* dem Druck der Zeitschrift zu bestellen.

Preise für Inlandanzeigen: $\frac{1}{4}$ Seite Fr. 200.—, $\frac{1}{2}$ Seite Fr. 120.—, $\frac{1}{4}$ Seite Fr. 70.—; für Vorzugsseiten besondere Vereinbarung. Inseratenannahme: *Senger-Annoncen*, Zürich 2, Gotthardstraße 61, Tel. 25 22 02; Basel: Tel. 3 74 92.

Die «Experientia» wird in der Schweiz gedruckt.

Verlag Birkhäuser AG., Basel 10 (Schweiz), Elisabethenstrasse 15, Tel. 4 98 00; Telegrammadresse: Edita Basel

«Experientia» esce al 15 di ogni mese e può esser richiesta ad ogni libreria svizzera o estera, o anche direttamente alla casa editrice. Il prezzo del singolo fascicolo è di fr. 2.—. L'abbonamento annuo è di fr. 20.— per la Svizzera; all'estero fr. 24.—. I prezzi vanno intesi in valuta svizzera.

Tutti gli invii alla redazione di «Experientia» vanno indirizzati esclusivamente alla sottoindicata casa editrice.

La redazione di ogni fascicolo si chiude 35 giorni prima del termine di pubblicazione, cioè al 10 del mese, per il mese seguente.

Gli autori ricevono, su desiderio, 100 estratti del formato 14,5×21 cm, senza copertina. Il prezzo degli estratti in più e della copertina viene indicato, su richiesta, dalla casa editrice. Gli estratti vanno ordinati prima della stampa della Rivista.

Prezzi per annunci in Svizzera: $\frac{1}{4}$ pag. fr. 200.—, $\frac{1}{2}$ pag. fr. 120.—, $\frac{1}{4}$ pag. fr. 70.—; per pagine speciali, accordi da stabilire. Gli annunci sono da inviare a *Senger-Annoncen*, Zurigo 2, Gotthardstraße 61, tel. 25 22 02; Basilea: tel. 3 74 92.

«Experientia» si stampa in Svizzera.

Casa editrice Birkhäuser S.A., Basilea 10 (Svizzera), Elisabethenstrasse 15, tel. 4 98 00; Indirizzo telegrammi: Edita Basilea.

«Experientia» is published on the 15th of every month, and can be obtained in any country through the booksellers or from the publishers. The price per number is fr. 2.—, by annual subscription by inland-mail fr. 20.—; other countries fr. 24.—. Prices in Swiss currency.

All communications to the editors should be addressed to the publishers. All manuscripts for publication in a given number must be in the hands of the publishers on the 10th of the preceding month.

The authors receive, on request, 100 reprints 14,5×21 cm without cover free of charge.

For the prices of additional reprints and covers, inquiries should be addressed to the publishers. Reprints must be ordered before the number is printed.

Prices for inland-advertising: $\frac{1}{4}$ page fr. 200.—, $\frac{1}{2}$ page fr. 120.—, $\frac{1}{4}$ page fr. 70.—. Advertisements should be sent to *Senger-Annoncen*, Zurich 2, Gotthardstraße 61, phone 25 22 02; Basle: phone 3 74 92.

Published by Birkhäuser Ltd., Basle 10 (Switzerland), Elisabethenstrasse 15, phone 4 98 00; Telegrams: Edita Basle.

Printed in Switzerland / E. Birkhäuser & Cie., Basel

Naturwissenschaftliche Akademie

214

ALICANTE

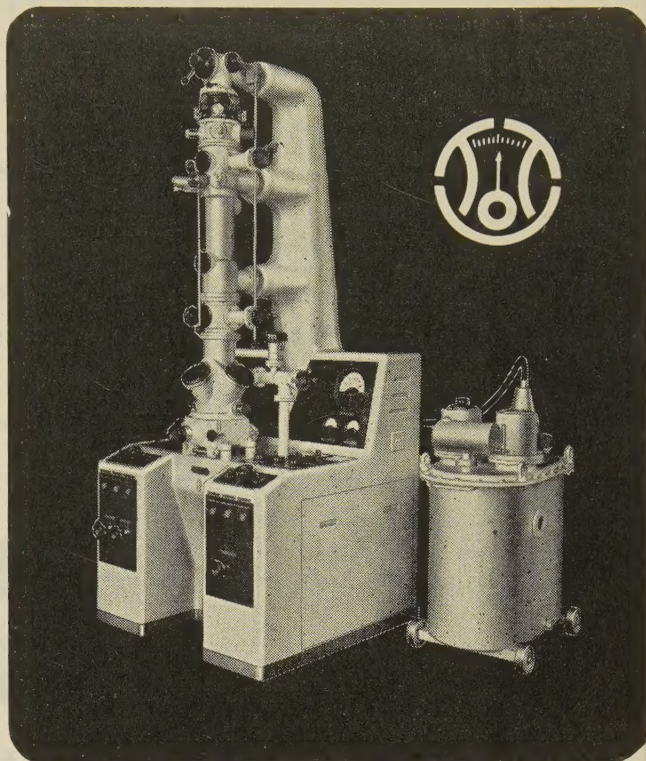
Gegr. 1943

Die «Naturwissenschaftliche Akademie zu Alicante», das wissenschaftliche Publikationsorgan der Spanischen naturwissenschaftlichen Gesellschaft, veröffentlicht deutsch, französisch oder englisch abgefaßte Originalarbeiten ihrer Mitglieder. Neben regionalen spanischen und ausländischen Arbeiten enthält die Zeitschrift auch Übersichtsdarstellungen aus den Gebieten der allgemeinen und angewandten Geologie und Paläontologie. Die «Naturwissenschaftliche Akademie zu Alicante» wird in Jahresbänden zu 2 Heften den Mitgliedern der Gesellschaft gegen einen Jahresbeitrag von sFr. 150.- zugestellt.

Naturwissenschaftliche Akademie zu

ALICANTE

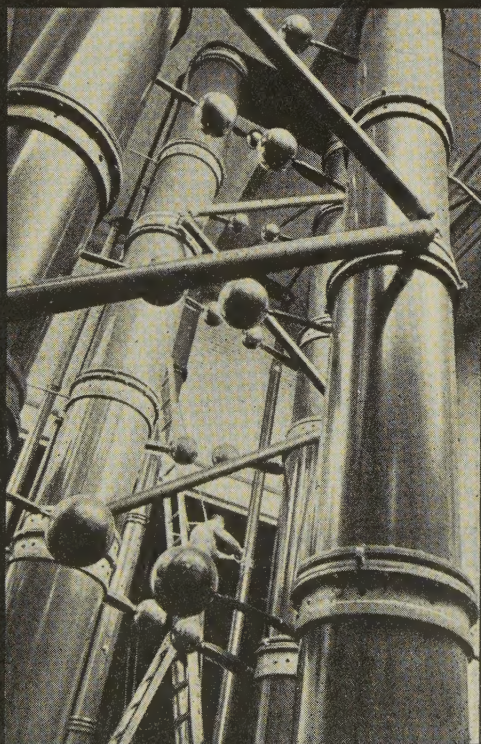
ELEKTRONENMIKROSKOP



Trüb, Täuber & Co. AG.

Fabrik elektrischer Meßinstrumente und wissenschaftlicher Apparate, Zürich

Besuchen Sie uns an der Mustermesse in Basel: Halle V, Stand 1232



MICAFIL

Hochspannungsanlagen für Laboratorien

Gleichspannungsanlagen

Kugelfunkenstrecken

Pressgas-Messkondensatoren

Fahrbare Prüfanlagen

Hochvacuum-Drehkolbenpumpen

Öl- und Quecksilberdampf-Diffusionspumpen

MICAFIL AG. ZÜRICH

DIAZIL

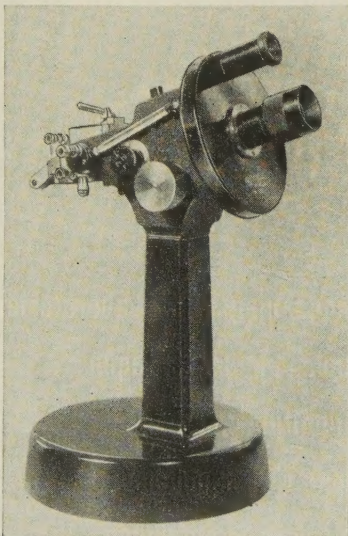
das 4,6-Dimethylderivat des Sulfapyrimidins

Dieses Chemotherapeutikum zeigt eine lange Verweilzeit im Blut und schließt,
auch bei massiver Verabreichung, renale Komplikationen aus.

Verkaufsformen: Tabletten	} kassenzulässig	Pulvis pro receptura
Ampullen		Augensalbe



SCHAFFHAUSEN

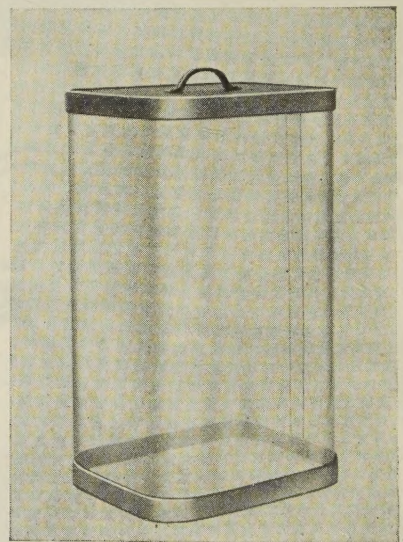


Refractometer, Mikroskope
Kolorimeter, Photozellenphotometer
Oberflächenmikroskopie
Mikrophotographie

STRÜBIN & Co.

OPTIK - PHOTO - KINO

Gerbergasse 25, Basel Tel. (61) 4 46 00



Mikroskopglocken

Schutzkästen für Waagen etc. aus *durchsichtigem*
Kunststoff fertigen wir in jeder Größe an

Verlangen Sie Offerte

CARL KIRCHNER AG., BERN

Freiestraße 12

Telephon 2 45 97

La diffraction des électrons et ses applications

Par J. J. TRILLAT, Paris¹

Introduction

Comme l'ont écrit MAURICE et LOUIS DE BROGLIE, «tout le développement de la Physique depuis une trentaine d'années a été dominé par la lutte des conceptions ondulatoires et corpusculaires». Peu à peu, un peu confusément d'abord, plus clairement ensuite, s'est dégagée l'idée d'un lien profond entre l'image des corpuscules élémentaires et celle des ondes, lien où le quantum d'action joue un rôle essentiel.

Cette idée a trouvé son plein épanouissement dans l'éclosion de la mécanique ondulatoire due aux magnifiques travaux de LOUIS DE BROGLIE, et dont le postulat fondamental est qu'à toute particule indépendante de matière ou de rayonnement doit être associée la propagation d'une onde, l'intensité de cette onde représentant en chaque point et à chaque instant la *probabilité* pour que la particule associée révèle sa présence en ce point à cet instant. La confirmation cruciale, due à DAVISSON et GERMER, et à G. P. THOMSON, a établi sur une base expérimentale solide cette vue de l'esprit, en prouvant la possibilité de diffraction des électrons par les cristaux.

Selon les idées de LOUIS DE BROGLIE (1925), tout point matériel en mouvement est accompagné d'une onde qui occupe tout l'espace dont il est une singularité; par conséquent, toute particule matérielle animée d'une certaine vitesse doit être considérée comme liée à un système d'ondes associées.

Sans vouloir discuter ici en détail cette difficile question, bornons-nous à dire qu'en un certain sens l'onde «guide» le mouvement du corpuscule (électron par exemple), de telle façon que la *probabilité* de trouver le corpuscule en un point est toujours égale à l'intensité de l'onde en ce point. Si l'on considère non plus un seul corpuscule, mais un grand nombre de corpuscules, la répartition dans l'espace de ces individus sera donc représentée statistiquement par la répartition des intensités dans l'onde. Là où l'onde a un maximum d'intensité, se manifestera la présence d'un grand nombre de corpuscules, tandis que là où l'intensité de l'onde est faible ou nulle, il y aura peu ou pas de corpuscules. Cette correspondance statistique entre la distribution des intensités de l'onde dans l'espace et la répartition des particules associées est exactement celle qu'il est nécessaire d'admettre dans le cas d'une

onde lumineuse et des photons associés pour rendre compte à la fois de la structure discontinue de l'énergie radiante (phénomène photoélectrique) et de l'existence de phénomènes d'interférences.

La nouvelle mécanique ondulatoire, fondée sur l'union des idées d'ondes et de corpuscules, a été conduite à associer à un corpuscule - un électron par exemple - de quantité de mouvement p la longueur d'onde:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 v} \quad (h = 6,62 \cdot 10^{-27} \text{ erg/sec}). \quad (1)$$

Ainsi la longueur d'onde associée est d'autant plus petite que la masse et la vitesse de la particule sont plus grandes. En réalité, la formule précédente n'est valable que pour de faibles vitesses; lorsque celle-ci augmente, il faut faire intervenir une correction de relativité. On a alors:

$$\lambda = h \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{m_0 v} \quad \left(\beta = \frac{v}{c}\right) \quad (2)$$

où c = vitesse de la lumière, v = vitesse du corpuscule, m_0 = masse de la particule au repos.

Ces formules sont valables pour toute particule en mouvement, atomes, ions, protons, électrons. Du point de vue expérimental, ce sont les électrons qui sont les plus faciles à produire et à accélérer, au moyen d'une différence de potentiel constante, en employant des appareils analogues à ceux qui sont déjà employés pour la production des rayons X. Dans ce cas, le seul que nous examinerons ici, il est facile de montrer que, si V est le potentiel accélérateur en volts, la loi de conservation de l'énergie exige que:

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{V e}{300}. \quad (3)$$

En portant la valeur de v dans la formule (1), et en remplaçant e , h et m par leurs valeurs, on trouve:

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad (4)$$

et, en tenant compte de la relativité:

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1+9,836 \cdot 10^{-7} V}} \text{ Å}, \quad (5)$$

(1 Å = 10^{-8} cm)

expression qui donne directement la longueur d'onde associée à des électrons accélérés par une chute de potentiel de V volts.

¹ Directeur du Laboratoire de rayons X et d'analyse électronique du Centre national de la Recherche scientifique, à Paris.

A titre d'exemple, des électrons accélérés par une différence de potentiel de 100 000 V auront une longueur d'onde associée de 0,037 Å; on sait que dans les mêmes conditions, les rayons X produits par l'impact de ces électrons sur une anticathode ont une longueur d'onde limite de 0,124 Å.

Puisque la relation qui doit exister entre les corpuscules matériels et les ondes associées doit être la même que celle qui existe entre les photons de rayons X et l'onde associée, on est naturellement conduit à penser que l'on doit pouvoir obtenir avec des particules matérielles des phénomènes de diffraction par les cristaux tout à fait analogues à ceux que l'on obtient avec les rayons X. C'est la vérification de cette prévision toute théorique, pour les électrons, qui a été apportée en 1927 par DAVISSON, GERMER et G. P. THOMSON, et qui constitue la preuve expérimentale essentielle sur laquelle repose la mécanique ondulatoire. Depuis ces expériences mémorables, la confirmation a été étendue aux autres particules matérielles telles qu'atomes ou protons, de même que les formules théoriques de LOUIS DE BROGLIE se sont trouvées vérifiées d'un bout à l'autre de l'échelle des longueurs d'onde par de nombreux physiciens (PONTE, TRILLAT, etc.). La diffraction des particules matérielles a enfin été prouvée non seulement pour les cristaux, mais aussi par les réseaux de traits, les bords d'écrans, etc. permettant ainsi un raccordement complet avec les phénomènes analogues de l'optique.

Nous n'insisterons pas davantage sur ces préliminaires, puisque notre but est avant tout de parler des applications de la diffraction des électrons. Nous laisserons donc de côté toute la partie historique concernant les expériences qui ont permis de mettre au point des techniques nouvelles dont, très rapidement, on s'aperçut qu'elles constituaient un nouveau et important moyen d'investigation de la matière; son développement constitue une méthode nouvelle que l'on peut appeler l'«analyse électronique», employée maintenant avec succès dans de nombreux laboratoires scientifiques ou industriels¹. Disons tout de suite que les résultats obtenus grâce à cette technique ne se confondent pas avec ceux fournis par la diffraction des rayons X; au contraire, ils prolongent et complètent ces derniers en fournissant des résultats particulièrement intéressants en ce qui concerne la nature et l'état de la surface des corps, dont l'étude est, à l'heure

actuelle, d'une si haute importance. Ceci provient en particulier du mécanisme même de la diffraction électronique, faisant intervenir une forte interaction des électrons et des atomes, ainsi que la grande absorption des électrons par la matière.

Il convient de remarquer que l'analyse électronique ne nécessite qu'une dépense en énergie extrêmement faible (de l'ordre de quelques watts); elle n'utilise qu'une quantité infime de matière; les phénomènes observés sont en général très intenses, visibles sur un écran fluorescent, et permettent parfois de suivre *in situ* des transformations même assez rapides.

1^o Appareillage et technique expérimentale

Avant d'aborder les applications proprement dites, il convient de dire quelques mots de la technique expérimentale, qui est portée maintenant à un haut degré de perfection.

Le principe en est le suivant: on produit tout d'abord, dans une enceinte où règne un vide très poussé, un faisceau d'électrons animés d'une vitesse constante, par exemple à partir d'un filament de tungstène porté à l'incandescence. Le faisceau électronique est canalisé ensuite à l'aide d'un collimateur très fin de façon à former un pinceau parallèle de 0,1 mm environ de diamètre; les procédés de l'optique électronique peuvent être utilisés dans ce but. C'est ce pinceau qui est diffracté ensuite, en l'envoyant soit à travers des couches matérielles, soit à la surface du corps étudié; il rencontre ensuite un écran fluorescent ou une plaque photographique.

On utilise habituellement, pour communiquer aux électrons une vitesse bien homogène, des sources de haute tension constante telles que celles utilisées en

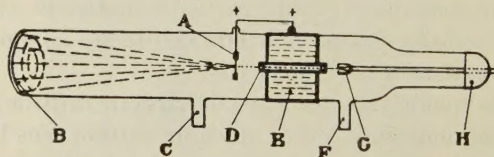


Fig. 1. Schéma d'un appareil destiné à l'étude de la diffraction.

radiologie; les tensions habituelles sont comprises entre 30 et 60 kV, et les débits sont de l'ordre de quelques milliampères.

A titre d'exemples, les figures 1, 2 et 3 représentent le schéma et la réalisation des appareils que nous avons

¹ Voir à ce sujet les ouvrages généraux suivants:

THOMSON, *Wave Mechanics of free Electrons*. McGraw-Hill Book Cy, New York, 1930.

THOMSON et COCHRANE, *Theory and Practice of Electron Diffraction*. McMillan, London 1939.

FINCH et WILMAN, *The Study of surface structure by Electron diffraction*. *Ergebn. exakt. Naturw.* 16 (1937).

TRILLAT, *La diffraction électronique et ses applications*, *Actualités scientifiques*, n° 269, Paris 1935; *Les preuves expérimentales de la Mécanique ondulatoire*, *Actualités scientifiques*, Hermann.

HENGSTENBERG und WOLF, *Elektronenstrahlen und ihre Wechselwirkung mit Materie*, *Jb. Chem. Physik* 6, 1 A, Leipzig 1935.

RANDALL, *Diffraction of X-Rays and Electrons by amorphous solids, liquids and gases*, Chapman & Hall Ltd., London 1934.

MARK und WIERL, *Die experimentellen und theoretischen Grundlagen der Elektronenbewegung*, Gebr. Bornträger, Berlin 1931.

KIRCHNER, *Elektroneninterferenzen und Röntgeninterferenzen*, *Ergebn. exakt. Naturw.* 11, 64, 133 (1932).

BEECHING, *Electron diffraction*, Methuen, London 1936.

TRILLAT, *Spectres de diffraction des rayons X et des électrons*, Centre Perfectionnement technique, n° 1118, décembre 1943.

FINCH, *La diffraction électronique et la structure des surfaces*, Publication de la Chaire Franqui, Université de Bruxelles, Ed. EDK, Liège 1937/38.

construits et qui sont utilisés maintenant dans de nombreux laboratoires. Ces appareils, dont la masse métallique est au sol, permettent d'examiner les échantillons soit par transmission – et en ce cas ceux-ci

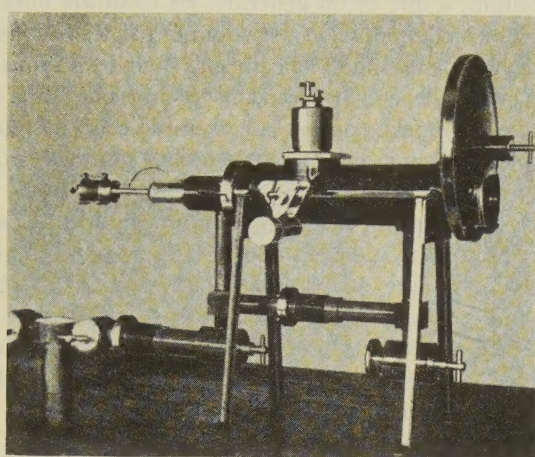


Fig. 2. Appareil pour la diffraction des électrons (J. J. TRILLAT).

doivent être réalisés sous forme de films très minces (20 à 100 m μ) – soit par «réflexion» en vue de l'étude des surfaces; des rodages spéciaux étanches au vide permettent de déplacer les échantillons, d'en modifier l'incidence, de les explorer en tous points. Un dispositif de chauffage électrique sert à faire varier la température du corps étudié. L'observation s'effectue sur un écran fluorescent au sulfure de zinc, et l'enregistrement sur des plaques ou papiers photographiques; les temps de pose dépassent rarement quelques secondes. Le vide est obtenu au moyen d'une pompe moléculaire précédée d'une pompe préliminaire à palettes.

Nous avons même pu réaliser pour le Palais de la Découverte¹, un appareil fonctionnant d'une façon en-

tièrement automatique et sans pompes (fig. 4); le simple jeu d'un bouton montrait l'apparition de ces beaux phénomènes de diffraction électronique. Il est à remarquer qu'un tel appareil constitue en même temps un voltmètre absolu pour la mesure des hautes tensions continues.

Les méthodes d'examen utilisées en analyse électronique peuvent se ramener à deux principales: la méthode par *transmission* et la méthode par *réflexion*, qui présentent quelques analogies avec les méthodes similaires de roentgenographie, mais aussi des différences essentielles sur lesquelles il convient d'insister. En effet, les électrons, même rapides, sont à l'inverse des rayons X, très absorbables par la matière; c'est la raison pour laquelle les phénomènes ne peuvent être obtenus par transmission qu'avec des épaisseurs très faibles de substance. Par conséquent, les rayons X donneront par leur diffraction une vue d'ensemble, en quelque sorte statistique, de la structure des corps cristallins traversés; au contraire, les électrons, arrêtés par des épaisseurs très faibles, ne donneront d'indica-

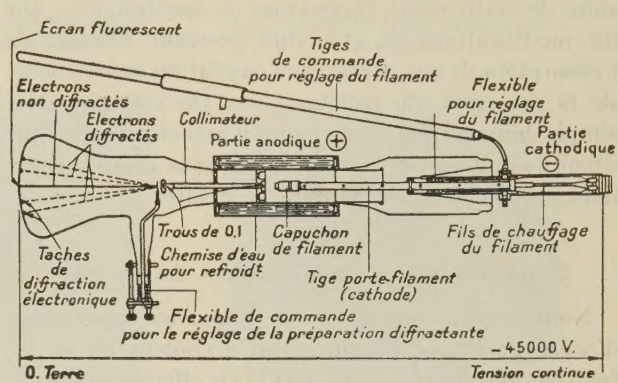


Fig. 4. Schéma d'un appareil automatique ayant fonctionné au Palais de la Découverte (J. J. TRILLAT).

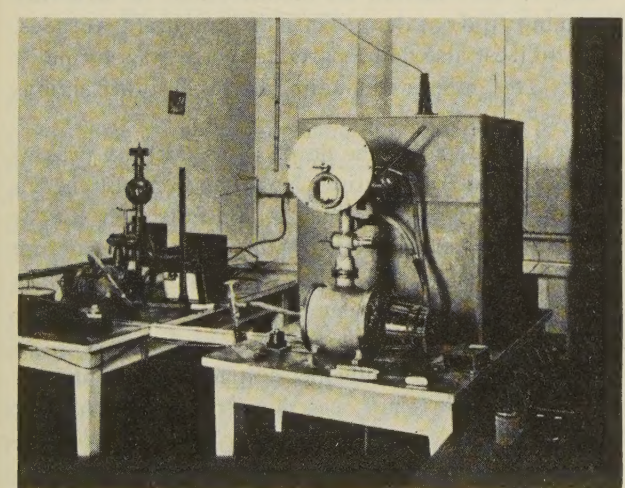


Fig. 3. Laboratoire équipé pour l'étude de la diffraction des électrons.

¹ J. J. TRILLAT, A new apparatus for demonstrating Diffraction of electrons, *Electrical Communications* 16, 2 (1937), et *Revue générale d'Electricité* 45, 6, 183 (1939).

tions que sur la structure des couches très minces, allant de une à quelques assises moléculaires. C'est précisément ce qui fait le très grand intérêt de l'analyse électronique, grâce à qui on peut déceler la constitution de couches extrêmement minces ou de couches superficielles, totalement inaccessibles à la diffraction des rayons X. Nous en verrons plus loin de nombreux exemples.

En résumé, le phénomène essentiel utilisé dans l'analyse électronique est la diffraction des ondes associées. Au moment où les électrons pénètrent dans la matière, ils oublient en quelque sorte qu'ils sont corpuscules; les ondes associées se diffractent de la même façon que la lumière ou les rayons X, en donnant lieu à des maxima et des minima qui sont en relation avec la structure du réseau ou de la molécule. A la sortie, les électrons, pilotés par ces ondes, se concentrent dans les maxima et sont absents dans les minima; ils viennent alors impressionner l'écran ou le papier photographique.

Les diagrammes obtenus, dont nous donnerons de nombreux exemples, s'interprètent d'une façon semblable à ceux fournis par les rayons X, et permettent l'établissement de structures cristallines, le calcul de la position des atomes, l'étude de structures moléculaires et de phénomènes d'orientation, la détermination du potentiel interne des réseaux cristallins, etc. Toutefois, il existe d'importantes différences dans les modes de raisonnement et d'interprétation qui sont dues au mécanisme particulier de la diffraction des électrons et au fait que ceux-ci correspondent à un rayonnement rigoureusement monochromatique; nous ne pouvons insister ici sur ces questions d'ordre théorique, et nous nous contenterons de donner au cours de cet exposé les principaux résultats obtenus.

Mais ce n'est pas tout: l'analyse électronique nous donnera aussi des indications précieuses sur l'état plus ou moins cristallin du corps étudié – allant de l'état amorphe jusqu'à l'état cristallin parfait –, sur la façon dont sont orientés les cristaux élémentaires qui le constituent et sur leurs déformations, par exemple à la suite de traitements thermiques ou mécaniques – sur les modifications de structure pouvant résulter de l'adsorption de gaz divers, de l'oxydation superficielle, de la corrosion, du polissage, etc. On voit par cette simple énumération quel champ d'exploration presque illimité s'ouvre à cette méthode que nous allons maintenant étudier avec un peu plus de détails.

2^o Applications de la diffraction des électrons

Nous ne parlerons pas ici de toutes les applications d'ordre purement physique qui découlent de la diffraction des électrons; il s'agit là en effet de questions théoriques, telles que l'étude de la polarisation des électrons, ou la détermination du potentiel périodique interne des réseaux cristallins, etc.¹ Nous envisagerons seulement les applications d'ordre physico-chimique ou chimique, pour lesquelles on peut considérer l'analyse électronique comme un moyen nouveau d'investigation de la matière, au même titre que les rayons X, la spectroscopie, l'effet Raman.

Les problèmes abordés par cette méthode sont des plus divers et touchent à une quantité de phénomènes; la diffraction des électrons constitue en effet un procédé d'investigation puissant qu'il convient d'utiliser pour beaucoup de recherches restées sans résultats avec d'autres procédés.

Nous ne pouvons avoir la prétention de traiter entièrement un sujet aussi vaste dans le cadre de cette article; aussi nous nous contenterons d'indiquer par quelques exemples les possibilités de l'analyse électronique, espérant qu'ils suffiront à montrer l'intérêt de cette nouvelle méthode.

¹ Le lecteur que ces questions intéresseraient pourra consulter les ouvrages généraux mentionnés à la page 86.

3^o Détermination de structures cristallines et de leurs modifications

La diffraction électronique a été utilisée à de nombreuses reprises en vue de recherches sur la structure cristalline; d'une façon générale, les résultats obtenus sont moins complets que ceux donnés par les rayons X. La technique est plus délicate que pour les rayons X, aussi n'a-t-elle été utilisée dans ce but que dans des cas exceptionnels, comme par exemple celui des corps aisément obtenus en lames très minces comme le mica, le soufre, certains métaux ou corps organiques. La figure 5 montre un diagramme de mica; les taches de diffraction, extrêmement nombreuses, représentent la figure réciproque du plan réticulaire du cristal placé perpendiculairement au faisceau d'électrons. Si la lame de mica est extrêmement mince, de telle sorte que son épaisseur puisse être considérée comme négligeable, le diagramme obtenu est celui d'un réseau à deux dimensions où n'interviennent que deux conditions d'interférences. Un tel diagramme est inobservable avec les rayons X (fig. 5). Lorsque l'épaisseur de la lame augmente, et ne peut plus être considérée comme négligeable, il intervient une troisième condition d'interférence qui se traduit par la disparition ou l'affaiblissement d'un grand nombre de taches; on se rapproche alors du cas des rayons X (fig. 6).

Le soufre obtenu en lame mince par évaporation à partir d'une solution de CS_2 donne lieu à de très beaux clichés (fig. 7), d'où l'on peut déduire la topographie atomique des divers plans réticulaires¹; en outre, le chauffage progressif dans le vide permet de suivre la transformation brusque du soufre orthorhombique en soufre monoclinique. Le phénomène, particulièrement brillant, est visible sur l'écran fluorescent d'une façon parfaite.

Mais ce sont surtout les modifications de structure des métaux qui ont donné lieu à des nombreuses études, parce qu'il est aisé de préparer ces corps sous forme de feuilles très minces donnant lieu à des diffractions intenses².

Si le film est constitué de très fins cristaux présentant toutes les orientations possibles, on obtient un diagramme composé d'anneaux concentriques (fig. 8: or électrolytique), d'où il est facile de tirer la structure cristalline – ici cubique à face centrée – ainsi que la dimension de la maille élémentaire, résultats qui confirment d'ailleurs ceux qu'apportent les rayons X.

Dans le cas où la feuille métallique a été obtenue par laminage ou martelage, ces dernières opérations ont eu pour effet d'écrouir le métal, c'est-à-dire de pro-

¹ J. J. TRILLAT et S. OKETANI, Etude de la structure du soufre au moyen des rayons cathodiques, *Z. Kristallogr. A* 98, 334-343 (1937).

² J. J. TRILLAT et T. VON HIRSCH, Diffraction des électrons par des cristaux uniques, *J. Physique* 185 (mai 1932), et *Z. Physik, B* 75, Heft 11/12 (1932). – J. J. TRILLAT, Démonstration optique de la diffraction des électrons, *J. Physique* 11, 465 (1939).

voquer la brisure des cristaux métalliques et leur orientation suivant une ou plusieurs directions privilégiées, et ceci d'autant plus que le traitement mécanique a été plus poussé. Si l'on fait traverser une telle feuille par un fin faisceau d'électrons monocinétiques, le diagramme obtenu reflétera cette disposition orientée des petits cristaux élémentaires; on obtient alors un cliché (fig. 9) sur lequel figureront des arcs de cercle plus ou

qui n'est pas le cas lorsqu'il présente une structure fibreuse. Le diagramme (fig. 11) montre l'aspect de la diffraction électronique pour une feuille métallique recuite¹; ce cliché se rapporte à un gros grain provenant de la recristallisation et diffractant le faisceau d'électrons. Entre les deux étapes marquées par les clichés précédents, existe toute une gamme de structures intermédiaires; l'analyse électronique permet de suivre

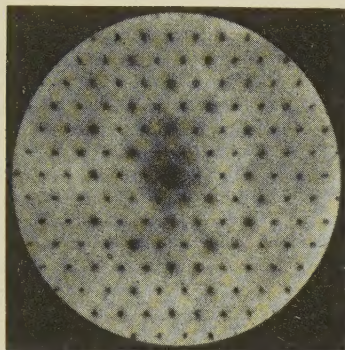


Fig. 5. Mica-feuillet extrêmement mince (réseau à 2 dimensions).



Fig. 6. Mica-feuillet mince (KIRCHNER) (réseau à 3 dimensions).

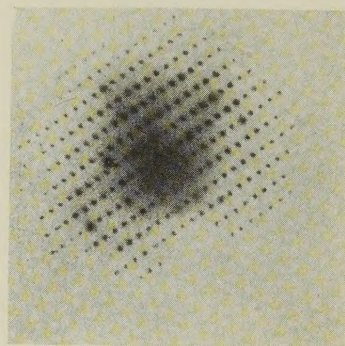


Fig. 7. Lame de soufre (TRILLAT et OKETANI).

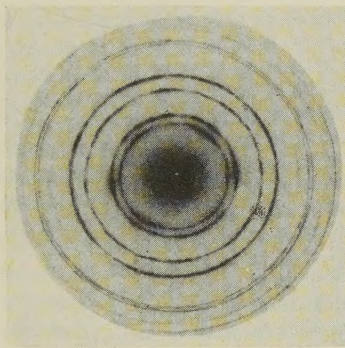


Fig. 8. Or électrolytique (TRILLAT).

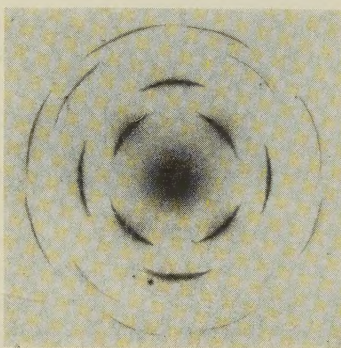


Fig. 9. Or battu (structure fibreuse) (TRILLAT).

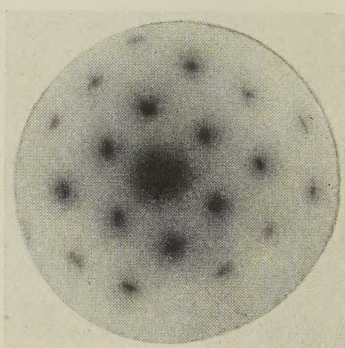


Fig. 10. Platine, cristal unique (TRILLAT).

moins étendus, et la mesure de la longueur et de la position de ces secteurs permet de déterminer le degré de fibrage du métal examiné, ainsi que le mode d'orientation des cristallites; renseignement intéressant, car il est en relation directe avec les propriétés mécaniques du métal.

Si le métal est peu plastique et plus dur, comme le platine, l'analyse électronique met en évidence la présence de cristaux uniques (fig. 10).

On sait que le recuit a pour rôle de faire disparaître les phénomènes d'orientation privilégiée des cristaux résultant d'une action mécanique préalable telle que le laminage, l'étrépage, l'amboutissage, le martelage. A mesure que la température s'élève, les cristaux orientés se disposent au hasard, en même temps qu'ils grossissent; et, de ce fait, la structure du métal redevient homogène, c'est-à-dire que sa résistance prend une valeur comparable dans les différentes directions, ce

directement cette évolution, en effectuant par exemple le recuit de l'échantillon à l'intérieur même de l'appareil, grâce à un petit four électrique fonctionnant dans le vide. Dans ces conditions, on peut suivre sur l'écran fluorescent et à chaque instant la réorganisation des cristaux et leur évolution. Pour la première fois, on arrive ainsi à voir en quelque sorte « vivre » sous nos yeux le métal avec ses atomes et ses cristaux; on peut également suivre le passage spontané en fonction du temps de l'état colloïdal à l'état cristallisé.

Il est évident que cette technique peut rendre de grands services au métallurgiste qui pourra désormais étudier d'une façon extrêmement précise toutes les modifications, même les plus minimes, apportées au

¹ J. J. TRILLAT et S. OKETANI, Modifications et transformations de métaux par chauffage dans le vide ou dans différents gaz, J. Physique 2, 57 (1937) et 3, 93 (1938).

métal par des traitements thermiques divers; en disant cela, je pense particulièrement aux phénomènes de durcissement structural des alliages légers.

4° Etude de la structure des dépôts métalliques

Il est intéressant de connaître la structure de dépôts métalliques effectués par les divers procédés tels

orientés au hasard, mais tendent à former un seul cristal très plat dont un axe est normal au plan du film (fig. 12).

5° Etude de l'oxydation superficielle et de l'adsorption

Suivant que le recuit d'un métal s'effectue dans l'air (ou dans un gaz inerte, azote, argon), il peut y avoir



Fig. 11. Or recuit (TRILLAT et OKETANI).

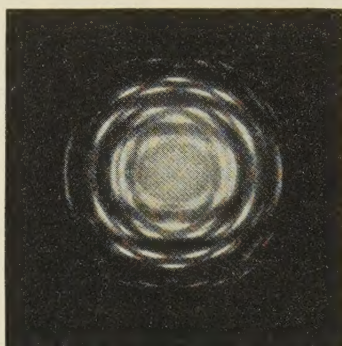


Fig. 12. Bismuth (KIRCHNER).

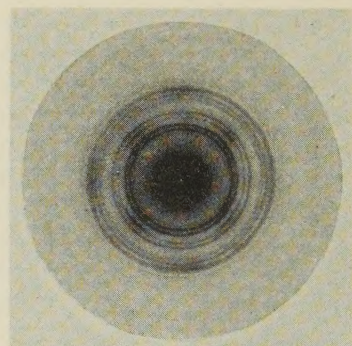


Fig. 13. Oxydation d'un alliage d'or (TRILLAT et OKETANI).

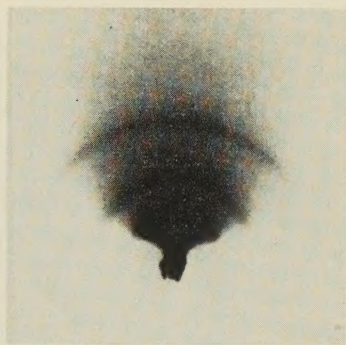


Fig. 14. Diagramme par réflexion d'alumine (TRILLAT).

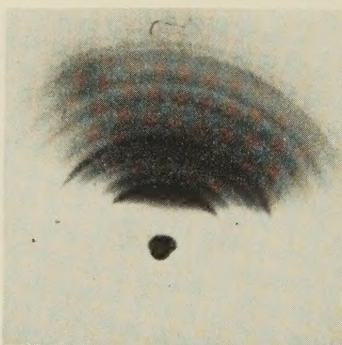


Fig. 15. Diagramme par réflexion de l'oxydation d'un acier inoxydable (TRILLAT).

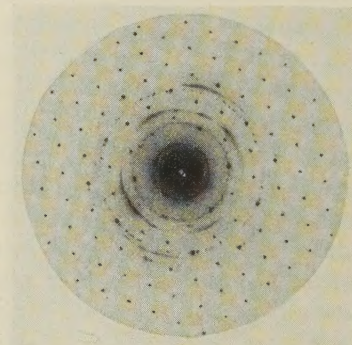


Fig. 16. Or chauffé dans le vide (TRILLAT et OKETANI).

qu'électrolyse, pulvérisation cathodique, pulvérisation thermique, etc. Il est en effet certain que, suivant les conditions opératoires, la cristallisation s'effectue de façon différente et que les propriétés du dépôt en sont affectées. Là aussi, l'analyse électronique apparaît comme la méthode de choix – la seule d'ailleurs lorsqu'il s'agit de dépôt très minces – et elle présente un intérêt considérable pour nombre d'industries comme celle des dépôts électrolytiques.

Supposons par exemple que l'on produise par vaporisation thermique une mince couche d'antimoine ou d'arsenic sur un film de nitrocellulose servant de support, et qu'on examine aux électrons la lame ainsi obtenue. Le dépôt frais est amorphe; en observant la figure de diffraction sur l'écran fluorescent, on constate que des plages cristallines apparaissent au bout de quelque temps, et après quelques heures le dépôt entier est cristallisé; les cristallites ne sont d'ailleurs pas

fixation de gaz, par suite d'une oxydation superficielle ou encore d'une adsorption.

C'est ainsi par exemple qu'une feuille d'or – métal réputé pourtant inoxydable – recuite une heure à 500° C à l'air donne naissance à un diagramme électronique provenant d'une oxydation superficielle absolument indécélable par tout autre procédé, et qui est en réalité due à l'oxydation des traces de cuivre contenues dans le métal (fig. 13)¹ en opérant par réflexion, sous incidence presque tangentielle, on peut suivre aussi la formation d'oxydes sur des métaux divers et en déterminer la composition et la formule chimique, en particulier pour l'aluminium et les aciers au chrome nickel, ce qui ouvre la voie à l'étude du problème si important de la corrosion (fig. 14 et 15).

On peut aller encore plus loin dans ces applications. Ainsi, en chauffant dans des gaz inertes ou dans le vide

¹ J. J. TRILLAT et S. OKETANI, *loc. cit.*

des métaux divers, bien au-dessous de leur point de fusion, on constate l'apparition de diagrammes électroniques d'un type nouveau (fig. 16), qui indiquent que, par suite de l'agitation thermique, les atomes superficiels du métal moins liés que les autres se sont détachés de la masse pour venir se regrouper en un réseau hexagonal superficiel, à la façon de billes roulant sur le drap du billard. Et ceci en relation directe avec les phénomènes de catalyse hétérogène, puisque l'on sait qu'un chauffage modéré de certains catalyseurs les rend inactifs; l'analyse électronique montre que ce chauffage, en détachant les atomes superficiels les moins liés et par conséquent les plus actifs au point de vue adsorption, et en les regroupant en un réseau, diminue l'énergie superficielle et par suite l'activité catalytique¹.

G. I. FINCH a montré que des gaz même inertes peuvent aussi se fixer par adsorption à la surface des métaux où ils viennent en quelque sorte cristalliser; c'est-à-dire que leurs atomes se disposent d'une façon tout à fait régulière et périodique au sein du réseau du métal, en formant une sorte de combinaison instable détruite par la chaleur. Il est certain que ce phénomène présente un grand intérêt quant au processus de l'adsorption des gaz par les métaux.

Du même point de vue, il convient de signaler les travaux de G. P. THOMSON qui s'est attaqué à ce problème si important de la structure superficielle des métaux en relation avec leur activité catalytique. THOMSON a pu montrer, en étudiant des dépôts de platine obtenus par pulvérisation cathodique, que l'activité du métal dépendait de la méthode de préparation et donc de la structure cristalline de celui-ci; il apparaît qu'une grande activité catalytique s'accompagne d'une structure cristalline *imparfaite*, résultat que nous avons également mis en évidence, et dont nous verrons plus loin une autre conséquence.

6° Etude du polissage et de l'état superficiel

Quelle est l'influence du polissage d'un métal sur sa structure? On peut répondre à cette question en envoyant un pinceau d'électrons à la surface d'échantillons métalliques plus ou moins polis, et en étudiant les phénomènes de diffraction qui dépendent essentiellement de la structure superficielle.

En opérant de cette façon, on montre qu'un métal décapé possède en général une structure superficielle polycristalline; à mesure que le polissage augmente, les anneaux de diffraction deviennent graduellement diffus et sont remplacés finalement par deux larges anneaux ou halos indiquant la formation d'une couche amorphe, dite «couche de BEILBY». La surface du métal n'est plus alors cristallisée, mais analogue à celle d'un liquide monoatomique; de plus, cette couche superficielle possède des propriétés remarquables comme

celle de dissoudre les films cristallins métalliques qui y sont déposés.

Une application pratique intéressante a été tirée de ces recherches. Le Ministère de l'Air anglais a fait examiner les surfaces internes de chemises pour cylindres de moteurs d'avion; certaines de ces chemises étaient neuves et prêtes à être mises en service, les autres avaient déjà des temps de service de 40 à 140 heures. Après élimination de la couche d'huile protectrice, les surfaces des chemises neuves fournirent toutes des diagrammes correspondant à une structure cristalline de fer α ; mais les surfaces des chemises usagées donnèrent, après dégraissage, le diagramme caractéristique de la couche amorphe de BEILBY dont l'épaisseur était telle qu'il fallut plusieurs abrasions successives au papier émeri fin pour retrouver la structure normale du métal sous-jacent. Il apparaît donc ainsi que la mise en service d'un moteur à explosion provoque la formation, à l'intérieur du cylindre, d'une couche amorphe, analogue à une surface liquide dont la profondeur peut être considérable.

C'est grâce en partie aux études et au contrôle par diffraction électronique qu'a pu être mise au point en Amérique, durant *cette* guerre, le procédé dit de «Superfini» des surfaces grâce auquel on obtient la suppression de la période de rodage dans les moteurs et une lubrification bien meilleure par adsorption d'un film d'huile.

7° Etude des corps gras et applications à la lubrification

L'analyse électronique permet, comme nous l'avons dit au début, d'avoir accès aux couches superficielles les plus minces, même si celles-ci ne comportent qu'une ou quelques assises moléculaires; elle est donc tout indiquée pour l'étude des phénomènes d'adsorption des molécules organiques, adsorption qui s'accompagne le plus souvent d'une orientation caractéristique conférant à la couche ainsi formée des propriétés particulières.

L'un des cas les plus intéressants est celui des corps organiques à longues chaînes tels que les hydrocarbures, alcools, acides gras, graisses, cires, etc. Les recherches aux rayons X avaient déjà permis de déterminer la longueur et la forme de ces diverses molécules et la structure cristalline de leurs cristaux, et de montrer qu'elles se fixent sur les surfaces métalliques ou autres d'autant mieux qu'elles possèdent un moment électrique permanent plus élevé (cas des acides gras, des alcools); cette adsorption est accompagnée d'une orientation, normale en général à la surface du support, et cette orientation se répercute de proche en proche jusqu'à des distances parfois assez considérables de la surface. Chaque couche mono ou bimoléculaire forme ainsi un feuillet, et ces divers feuillets, empilés les uns sur les autres à la façon de cartes à jouer, jouent un rôle essentiel dans la lubrification.

¹ J. J. TRILLAT et S. OKETANI, *loc. cit.*

On voit par ce rapide résumé l'intérêt à la fois théorique et pratique qu'il y a à approfondir ces phénomènes.

La diffraction des électrons, grâce à ses propriétés particulières, a précisément permis non seulement de confirmer et de préciser les résultats obtenus par rayons X, mais encore d'aller beaucoup plus loin. Je laisse de côté les vérifications relatives aux structures cristallines de ces corps; elles sont relativement aisées, car il est facile d'obtenir des films très minces de ces substances et d'opérer par transmission, ce qui est préférable pour l'analyse cristalline¹.

ne permettent pas les rayons X qui donnent seulement la longueur totale de la molécule.

Les clichés 17 et 18 sont relatifs à une surface ainsi contaminée par un corps gras et observée par transmission; outre le diagramme du métal servant de support (peu visibles sur les clichés), on aperçoit des taches très fines dues précisément à la diffraction provoquée par cette couche de graisse invisible et que l'on peut considérer comme cristallisée suivant deux dimensions¹.

Il résulte de là qu'il est presque impossible de savoir vraiment ce qu'est une surface métallique, puisque,

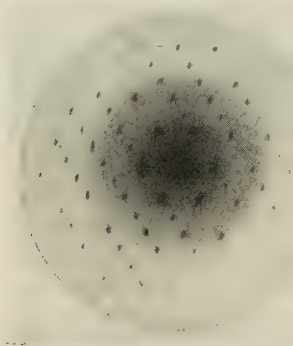


Fig. 17. Cristallisation orientée de corps gras (TRILLAT).

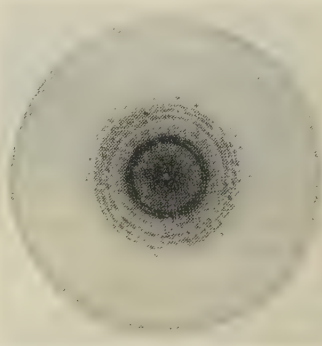


Fig. 18. Cristallisation non orientée d'un corps gras (TRILLAT).

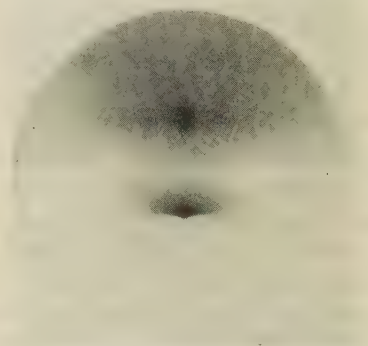


Fig. 19. Diagramme par réflexion d'une huile de graissage (TRILLAT).

Considérons maintenant une surface métallique rigoureusement propre²; examinée aux électrons, sous incidence rasante, une telle surface fournit seulement le diagramme de l'état superficiel du métal dont nous avons déjà parlé. Touchons-la légèrement avec le doigt, ou mieux déposons en l'un de ses points une trace infinitésimale d'un corps gras (huile, acide gras, carbure, etc.) on constate qu'au bout d'un temps variable, qui peut être de quelques heures ou de quelques jours, la surface métallique entière est envahie par le corps gras. Ainsi donc, le corps gras «marche» littéralement sur le métal et le contamine peu à peu; et, ce faisant, il s'enracine profondément en orientant ses molécules perpendiculairement à la surface du métal qui se trouve ainsi recouvert d'une véritable forêt de molécules organiques, dressées parallèlement les unes aux autres et qui lui donnent un peu l'aspect d'un tapis brosse. L'analyse électronique permet de suivre dans tous ses détails ce phénomène qui se localise dans des couches d'une extrême ténuité, puisque leur épaisseur ne dépasse pas quelques centaines d'ångströms, soit quelques cent millièmes de mm; Il est même possible de tirer de là la distance entre les atomes de carbone qui constituent le lubrifiant, résultat que

malgré tous les soins, cette surface se souille spontanément par le moindre contact accidentel en un seul de ses points. De plus, on a là un moyen nouveau et très précieux d'étudier la propagation et l'adhésion d'huiles de graissage sur des métaux; en effet, l'extension et l'orientation ne se font pas de la même façon ni à la même vitesse, suivant la nature du lubrifiant et suivant celle du métal. Les diagrammes électroniques obtenus à partir d'une huile de graissage sur une surface métallique permettent de définir la valeur de cette huile au point de vue de sa faculté d'adsorption sur le métal, renseignement très important grâce auquel on peut classer les lubrifiants suivant leur valeur; cette méthode est utilisée en Angleterre pour le contrôle. La figure 19 représente un diagramme d'huile technique obtenu sous incidence rasante; l'étude de ces diagrammes, comparativement aux propriétés des lubrifiants, a permis à MURISON de montrer que des mélanges d'hydrocarbures sont préférables à des hydrocarbures purs, et qu'une huile de graissage est d'autant meilleure que la longueur moyenne de ses molécules est plus grande.

Dans le même ordre d'idées, la diffraction des électrons permet de suivre le mécanisme de l'action des «dopes» incorporés aux huiles pour accroître leur onc-

¹ J. J. TRILLAT und H. MOTZ, Untersuchungen über die Kristallstruktur extrem dünner Fettschichten mittels Elektronenbewegung. *Z. Krist.*, A 91, 248 (1935).

² J. J. TRILLAT, Molecular Layers of fatty Substances on Metals, *Trans. Faraday Soc.* 172, 1127 (1935).

¹ J. J. TRILLAT und H. MOTZ, Untersuchungen über die Kristallstruktur extrem dünner Fettschichten mittels Elektronenbewegung. *Z. Krist.* A 91, 248 (1935). — J. J. TRILLAT, Molecular Layers of fatty Substances on Metals, *Trans. Faraday Soc.* 172, 1127 (1935).

tuosité, ainsi que du graphite colloïdal que l'on mélange souvent pour améliorer le coefficient de frottement et diminuer l'usure.

Enfin, le frottement prolongé fait ressortir à l'état de graphite le carbone contenu en solution solide dans le fer; si l'on prend une surface polie d'acier moulé de la qualité employée pour les cylindres de moteurs à combustion interne, et si on la frotte légèrement avec du papier émeri extrêmement fin (0000), on obtient, par examen aux électrons sous incidence rasante, un diagramme de graphite, sans la moindre trace de diagramme de fer. L'acier doux, au contraire, traité de la même façon, fournit le diagramme ordinaire de fer α ; donc, dans le cas de l'acier moulé, le frottement fait «ressuer» le graphite occlus et l'étale sur la surface, où

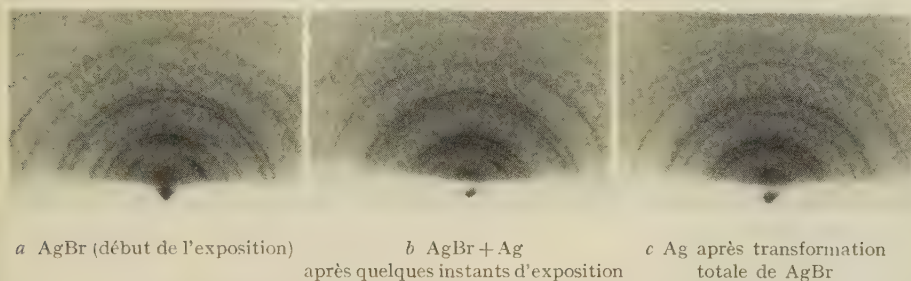


Fig. 20. Transformation de AgBr en Ag (TRILLAT et MÉRIGOUX).

il agit comme une couche lubrifiante protégeant le fer de l'abrasion. La fonte agit de même, et cela explique les propriétés plus «onctueuses» de ce métal; il est ainsi possible de prévoir qu'un jour l'on arrivera à préparer des métaux dont la surface sera en quelque sorte autolubrifiante, tout en conservant cependant une durée suffisante.

Nous n'avons indiqué ici que les applications de l'analyse électronique à une catégorie spéciale de corps organiques, les corps gras; mais la même technique s'applique à un grand nombre d'autres composés organiques, non seulement à l'état pur, mais aussi à l'état de films provenant de l'évaporation de solvants. Dans ce domaine, le champ est à peine défriché et l'on ne peut encore préjuger des conséquences à attendre de ces recherches, notamment dans le cas de la polymérisation des hauts polymères organiques.

8^o Etude de certains phénomènes physicochimiques

Par sa puissance d'investigation, l'analyse électronique permet aussi l'examen de certains phénomènes physicochimiques, principalement lorsqu'il s'agit de suivre des transformations rapides et superficielles qui échappent aux rayons X. Nous en donnons deux exemples relatifs à la photographie, que nous avons étudiés dans notre laboratoire¹.

¹ J. J. TRILLAT et H. MOTZ, Action de la lumière et des électrons sur les halogénures d'argent. J. Phys. 89 (février 1936). — J. J. TRILLAT et R. MÉRIGOUX, Recherches sur la libération d'argent dans l'émulsion photographique, J. Phys. 7, 497 (1936).

Si l'on prépare un film très mince d'une émulsion photographique au bromure d'argent, et qu'on le fasse traverser par un jet d'électrons monocinétiques, il se produit deux choses; tout d'abord, les électrons, doués d'une action photographique intense, agissent sur l'émulsion en réduisant le bromure d'argent en argent: là, c'est leur aspect corpusculaire qui intervient. Ensuite, les électrons, pilotés par leurs ondes associées, se diffractent au sein du film sensible sur le bromure d'argent ou sur l'argent auquel leur propre passage a donné naissance; ici, c'est l'aspect ondulatoire qui prévaut. Les faisceaux électroniques diffractés viennent ensuite illuminer l'écran fluorescent ou impressionner les papiers photographiques; il est donc ainsi possible d'étudier directement en chaque

point d'une préparation sensible, et d'une façon en quelque sorte cinématographique, l'action photographique des électrons.

Le phénomène est très brillant, et l'on assiste sur l'écran à la transformation plus ou moins rapide du bromure d'argent en argent métallique (fig. 20), d'où l'on peut déduire les règles

de sensibilité maxima. En particulier, on constate que la libération d'argent est d'autant plus rapide que le microcristal de bromure d'argent est moins bien cristallisé. Plus le cristal est déformé et imparfait, par suite par exemple de tensions internes, et mieux il se réduit en argent; il y a donc intérêt dans l'émulsion à ce que les halogénures soient aussi mal cristallisés que possible. Ce résultat a des conséquences pratiques importantes pour la fabrication sur lesquelles je ne peux insister ici; mais je dirai seulement que, là aussi, comme pour l'adsorption et la catalyse, c'est encore la structure imparfaite du cristal qui est la cause d'un maximum d'activité. Ceci paraît être une loi générale et dont l'importance pratique peut être grande pour nombre d'industrie.

Le second exemple a trait à l'étude des cyanines¹, colorants sensibilisateurs de l'émulsion pour les rayons infrarouges. Des travaux effectués en Amérique laissaient supposer que ces colorants sont adsorbés par les cristaux de bromure d'argent, et qu'ils s'orientaient en feuillets mono ou bimoléculaires. L'analyse électronique nous a permis de confirmer d'une façon certaine cette hypothèse, et de mesurer la dimension de la molécule de cyanine; d'où encore une application, peut-être plus théorique que la précédente, pour l'étude du mécanisme de la sensibilisation de l'émulsion photographique.

¹ J. J. TRILLAT et R. MÉRIGOUX, Etude, par diffraction d'électrons, de la structure des colorants sensibilisateurs à l'infrarouge. C. r. Acad. Sci. 4, 160 (1941); J. Phys. 3, II (1941).

Je n'ai cité que ces deux exemples, mais l'on pourrait dire que c'est presque affaire d'imagination et d'expérimentation que d'en concevoir d'autres, suivant les problèmes qui se posent aux chercheurs. Il est fort probable que, durant ces années de guerre où nous n'avons pu recevoir que très peu de documentation sur les travaux effectués à l'étranger, d'autres applications nouvelles de la diffraction des électrons aient pris naissance dont je ne peux parler encore.

9^o Etude de la structure interne des molécules libres (gaz)

De très intéressantes recherches portant sur l'arrangement des atomes à l'intérieur d'une molécule, ainsi que sur certains problèmes importants de la chimie organique (isomérisie, rotation libre, nature des liaisons, etc.) ont été effectuées durant ces dernières années. Il s'agit là d'une branche spéciale de l'analyse électronique, qui fait appel à la diffraction des électrons par les gaz ou vapeurs.

Si l'on envoie un faisceau d'électrons monocinétiques à travers un mince jet d'un gaz ou d'une vapeur, on constate que les électrons sont diffractés par les atomes qui constituent les molécules étudiées. Il s'agit donc là d'une diffraction intramoléculaire, chaque molécule agissant pour son propre compte, et sans qu'il y ait une répartition ordonnée des molécules les unes par rapport aux autres, comme cela a lieu dans les réseaux cristallins. Pour les diagrammes de rayons X, ce sont les électrons des atomes qui interviennent dans la diffusion; pour les diagrammes électroniques au contraire, l'influence du noyau l'emporte de beaucoup. Ce fait explique qu'il soit possible d'observer des phénomènes d'interférences électroniques *intramoléculaires*, alors que les rayons X ne donnent avec les gaz ou vapeurs que des diagrammes présentant un noircissement général sans maximum apparent. Ces considérations, basées sur des théories dues en particulier à DEBYE, ont donné l'idée d'essayer de diffracter les faisceaux d'électrons par les molécules isolées d'un gaz, et de déduire des diagrammes obtenus des conclusions sur l'arrangement des atomes dans la molécule étudiée.

Du point de vue expérimental, on utilise le dispositif suivant (fig. 21): le faisceau électronique traverse un mince jet de gaz ou de vapeur issu d'un orifice de 0,1 mm, jet qui est ensuite immédiatement condensé sur le fond d'un récipient refroidi à l'air liquide pour éviter une augmentation de pression dans l'appareil. Malgré cette précaution, il faut opérer très rapidement et enregistrer le diagramme en une fraction de seconde; le phénomène est cependant visible sur l'écran.

Le cliché 22 montre ce que l'on obtient ainsi; le diagramme consiste en un ou plusieurs anneaux assez diffus, d'où l'on peut tirer par le calcul la valeur des distances intra-atomiques. Par exemple, on mesure ainsi directement les distances C — Cl = 1,82 Å et Cl — Cl

= 2,96 Å dans le CCl₄; la structure tétraédrique de cette molécule se trouve ainsi entièrement confirmée, et il est aussi possible de déterminer le rayon atomique de l'atome de carbone situé au centre du tétraèdre

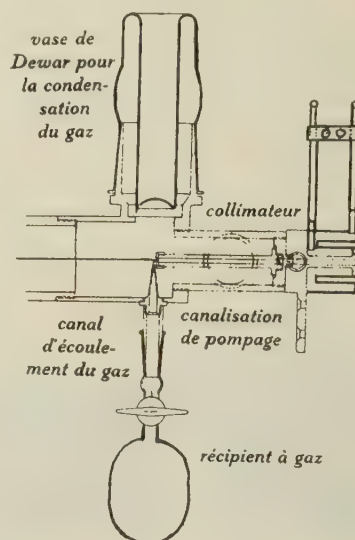


Fig. 21. Schéma de la diffraction des électrons par des gaz ou vapeurs (MARK et WIERL).

De nombreux travaux se sont appuyés sur cette technique pour mesurer les distances atomiques et déterminer la structure dans l'espace de beaucoup de molécules. Parmi les résultats les plus intéressants, mentionnons l'évaluation de la distance entre atomes de carbone dans les liaisons aromatiques et aliphatiques, ainsi que la détermination des angles que font

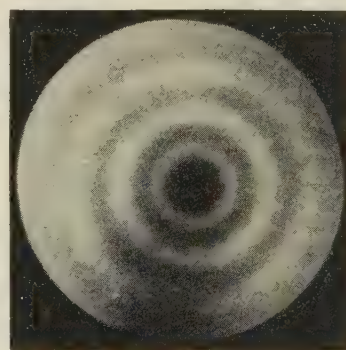


Fig. 22. Diffraction d'électrons par un gaz (CCl₄) (MARK et WIERL).

entre elles ces liaisons. Ainsi, pour la liaison C — C aromatique (benzène), on trouve C — C = 1,4 Å; les atomes de C sont répartis suivant un hexagone plan régulier, ce qui confirme la formule développée bien connue. Pour la liaison aliphatique, on trouve C — C = 1,54 Å identique aux distances des atomes de C dans le diamant; mais certaines formules doivent être considérées comme planes (cyclopentane), d'autres comme gauches (cyclohexane). Ces recherches montrent en outre que les longueurs caractéristiques des liaisons

aliphatischen und aromatischen, determinierten indirekt in der kristallinen Gitterstruktur durch die Röntgenstrahlen, bestehen auch in der freien Molekülform, und qu'elles diffèrent dans les deux séries.

Enfin, la diffraction d'électrons par des molécules isolées peut apporter encore certains renseignements sur des problèmes de stéréochimie. L'isomérisme *cis* et *trans* dans le cas de la double liaison peut se reconnaître au fait qu'on doit obtenir des distances différentes entre atomes; c'est par exemple ce qui a lieu pour le dichloréthylène. Le problème de la rotation libre ou gênée peut être également abordé avec succès (dichloréthanol-2) par cette méthode.

Par ailleurs, des mesures sur les benzènes disubstitués *ortho*-*méta*-*para* ouvrent la possibilité d'étudier les petites déformations que le noyau benzénique subit par l'apport d'atomes plus lourds, déformations qui sont également indiquées par quelques anomalies du moment du dipôle. On peut espérer étudier également le mécanisme d'une réaction gazeuse homogène, en dirigeant par exemple le faisceau électronique au point de rencontre de deux jets de vapeur différents, et déduire du diagramme de diffraction l'existence et la structure du produit de la réaction.

Conclusion

Nous arrêterons là ces quelques exemples, volontairement limités à un choix forcément un peu arbitraire. Bien d'autres applications sont encore à envi-

sager, dont nous n'avons pu parler ici; j'aurais dû également vous indiquer une technique un peu différente qui utilise, au lieu d'électrons «rapides» de 30 à 60 000 V, des électrons «lents», accélérés seulement par quelques centaines de volts, et qui, étant bien moins pénétrants encore que les précédents, peuvent être utilisés avec succès dans l'étude de l'adsorption et des états de surface.

Quoi qu'il en soit, mon but a été surtout de montrer aux lecteurs d'«Experientia» ce que l'on pouvait attendre d'une découverte d'abord purement théorique, puis entrée progressivement dans la pratique; cette découverte – la mécanique ondulatoire – a conduit à de nouveaux moyens d'investigations de la matière, comme l'analyse électronique et le microscope électronique, dont il est bon de connaître les possibilités lorsque se posent certains problèmes tant scientifiques que techniques.

Summary

The diffraction of electrons, based on the theories of undulatory mechanics (LOUIS DE BROGLIE), has grown now to a method of investigation into the structure of matter, complementing the analysis by X-rays and electronic microscopy.

Its use is developing every day in the most heterogeneous fields: study of crystalline structures, of metallic layers, of oxidation, corrosion, adsorption, catalysis, of polishing and of the conditions of superficies, as also of lubrication and of isolated molecules, etc.

The article gives some instances of the diverse applications.

Über die Reservestoffbildung in landwirtschaftlichen Kulturpflanzen

Von R. KOBLET, Zürich¹

Einleitung

Die Reservestoffe, welche die Pflanze in ihren Samen, Früchten und vegetativen Speicherorganen einlagert, bilden die wichtigste Grundlage der menschlichen Ernährung; die Gewinnung dieser Stoffe ist ein Hauptziel des landwirtschaftlichen Pflanzenbaues. Im Endosperm und Embryo des Getreidekorns, im Embryo des Rapses und der Hülsenfrüchte, in der Knolle der Kartoffel finden sich Kohlehydrate, Fette und Eiweißstoffe von Natur aus in konzentrierter Form, mit wenig unverdaulichem Ballast vermischt, vor. Der Pflanzenbauer seinerseits sucht durch Schaffung günstiger Wachstumsbedingungen und durch Züchtung leistungsfähigerer Sorten die Reservestoffbildung nach Menge und Qualität zu fördern. Die vertiefte Kenntnis der Stoffumwandlungs- und Einlagerungsvorgänge bildet eine wesentliche Grundlage für die weitere Ver-

besserung der Anbaumethoden und die Züchtungsarbeit. Wir befassen uns im folgenden etwas eingehender mit der Reservestoffbildung im Getreide. Vergleichsweise soll auf analoge Vorgänge in vegetativen Speicherorganen, vor allem in der Kartoffelknolle, hingewiesen werden¹.

Die Speicherung der Kohlehydrate

Eine Besonderheit des Kohlehydratstoffwechsels der Getreidearten und der meisten übrigen Gramineen besteht darin, daß die zeitweise überschüssigen Assimilate in den vegetativen Organen nicht als Stärke, son-

¹ Die in der Arbeit verwerteten Ergebnisse eigener Untersuchungen sind zum Teil früheren Publikationen (Ber. schweiz. bot. Ges. 41, 199–283 [1932], 50, 99–232 [1940], 53A, 369–394 [1943]), entnommen, zum Teil handelt es sich um unveröffentlichte Resultate von im Gange befindlichen Versuchen über den Einfluß von Erntezeit und Düngung auf die Zusammensetzung und die Speisequalität der Kartoffel. Der Verfasser ist seinen Mitarbeitern URS PFENNINGER †, Dr. F. BACHMANN und Dr. A. STETTBACHER für ihre analytische Arbeit zu Dank verpflichtet.

¹ Mitteilung aus der Eidg. landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Zürich-Oerlikon.

dern in Form von *wasserlöslichen Fruktosanen* gespeichert werden.¹ Durch die Bildung und die spätere Wiederverwendung dieser höhermolekularen Verbindungen wird ein Ausgleich geschaffen zwischen der täglichen Produktion an Assimilaten und dem laufenden Bedarf, zwei Vorgänge, welche mehr oder weniger unabhängig voneinander verlaufen und daher nicht aufeinander abgestimmt sind. Nach ARCHBOLD² und Mitarbeitern läßt sich eine vorübergehende Anreicherung an Fruktosanen regelmäßig in den Halmgliedern der Gerste feststellen; in den Blättern bilden sich diese zusammengesetzten Kohlehydrate dann in beträchtlichen Mengen, wenn das Wachstum der Pflanze infolge Mangel an Stickstoff oder Phosphorsäure hintangehalten wird oder wenn aus andern Gründen nur geringe Nachfrage nach Zucker herrscht. In den Blättern normal sich entwickelnder Pflanzen treten dagegen die Fruktosane gegenüber dem Rohrzucker stark zurück.

Eine überaus starke Anreicherung an wasserlöslichen Kohlehydraten, insbesondere an Fruktosanen, beobachten wir in jungen Getreidefrüchten³. Es handelt sich auch hier um einen vorübergehenden Speichervorgang; denn die Fruktosane können nicht als Zwischenprodukt der Stärkesynthese gedeutet werden. Vorläufige eigene Untersuchungen bei Weizen deuten darauf hin, daß besonders das junge Perikarp Fruktosan enthält, während im Endosperm neben Rohrzucker und direkt reduzierenden Zuckern schon frühzeitig größere Mengen Stärke auftreten. Die im Laufe der Entwicklung eintretenden Veränderungen des absoluten Gehaltes an löslichen Kohlehydraten sind in Fig. 1 veranschaulicht. Wir beobachten anfänglich sowohl im Gesamtkorn als auch im Endospermtteil (Endosperm mit darüberliegender Samen- und Fruchtschale) einen deutlichen Rückgang dieser Stoffgruppen. Ein Teil der in den Geweben der jungen Weizenfrucht gespeicherten zusammengesetzten Zuckerarten hat also, gleichzeitig mit neu zugeführtem Zucker, wieder im Stoffwechsel Verwendung gefunden, sei es als Atmungsmaterial, sei es zum Aufbau von Stärke, von Aminosäuren oder von Zellwandbestandteilen⁴. Der Rückgang des Gesamtzuckergehaltes kommt aber etwa vier Wochen nach Beginn der Blüte zum Stillstand. Dieses Entwicklungsstadium, das als Milchreife bezeichnet wird, unterscheidet sich morphologisch dadurch von den früheren, daß die ursprünglich mächtige

Schicht farbloser Parenchymzellen der Fruchtknotenwand nunmehr nahezu vollständig resorbiert worden ist. Da es allem Anschein nach vor allem die Fruchtknotenwand ist, welche Fruktosan speichert, ist es erklärlich, daß die Abnahme des Gesamtgehaltes an löslichen Kohlehydraten der Rückbildung der Parenchymschicht parallel geht. In dem auf die Milchreife

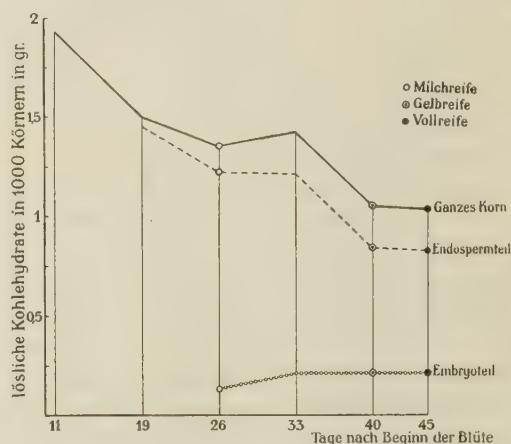


Fig. 1. Veränderung des absoluten Gehaltes an löslichen Kohlehydraten im wachsenden und reifenden Weizenkorn.

Sorte Strickhofweizen, angebaut 1937/38 an der Landw. Schule Strickhof, Zürich.

folgenden Entwicklungsabschnitt macht sich bemerkenswerterweise ein erneuter Anstieg des Gesamtzuckergehaltes geltend. Die Zunahme erklärt sich aus dem Wachstum des Embryos: dieser nimmt stark an Masse und parallel zur Trockensubstanzvermehrung im absoluten Gehalt an Zucker zu. Die Bildung der *Zuckerreserve des Embryos* (im vorliegenden Fall 16% der Trockensubstanz) ist also für den erwähnten Anstieg der Zuckermenge im Gesamtkorn verantwortlich. Erst mit dem Übergang zur Gelbreife, d. h. dem Stadium, wo die Stoffeinlagerung zum Abschluß kommt, geht der Gehalt an löslichen Kohlehydraten, im Zusammenhang mit der deutlichen Abnahme im Endospermtteil, auf den für das reife Korn charakteristischen Endwert zurück. Beim Nachtrocknen des geschnittenen Getreides auf dem Felde kann der Zuckergehalt noch eine geringfügige, offenbar durch die Atmung bedingte Abnahme erfahren; bei der nachfolgenden Aufbewahrung bleibt er aber, wirklich trockene Lagerungsbedingungen vorausgesetzt, während Jahren nahezu unverändert¹.

Die ziemlich komplizierten Verschiebungen im Gehalt des Getreidekorns an löslichen Kohlehydraten erklären sich aus den vielgestaltigen Funktionen dieser Stoffgruppe. Die löslichen Kohlehydrate umfassen einerseits die wanderungsfähigen, zur Synthese höhermolekularer Verbindungen bestimmten Baustoffe und das Atmungsmaterial; sie werden als Fruktosane vorübergehend im Perikarp der jungen Frucht gespeichert;

¹ Einen zusammenfassenden Überblick über die Fruktosane in den Monokotyledonen gibt H. K. ARCHBOLD, *The New Phytologist* 39, 185–219 (1940).

² H. K. ARCHBOLD, *Ann. Bot.*, N. S. 2, 403–435 (1938). – H. K. ARCHBOLD und C. DATTA, *Ann. Bot.*, N. S. 8, 363–385 (1944). – R. S. RUSSELL, *Ann. Bot.*, N. S. 2, 865–882 (1938).

³ M. C. TANRET, *Bull. Soc. chim. 3e sér.* 5, 724–731 (1891). – H. COLIN et H. BELVAL, *C. r. Acad. Sci.*, Paris 177, 343–346 (1923).

⁴ Der im jungen Getreidekorn vorgefundene Zucker vermag indessen nur einen Bruchteil des Materials zu liefern, das allein für die Stärkebildung verbraucht wird; Endosperm und Embryo sind daher zum weit überwiegenden Teil auf die Neueinwanderung von Assimilaten angewiesen.

¹ R. KOBLET, *Ber. schweiz. bot. Ges.* 53A, 369–394 (1943).

sie treten schließlich im Embryo in Form von Rohrzucker und Raffinose¹ als typische Reservestoffe auf.

Als wesentlich einfacher erscheinen die Verschiebungen des Anteils der einzelnen Kohlehydrate in der wachsenden Kartoffelknolle. Wir beschränken uns darauf, an einem Beispiel die Veränderung des Gehaltes an direkt reduzierendem und Gesamtzucker, bezogen auf das Frischgewicht², darzustellen (Fig. 2). Es zeigt sich, daß sich diese Zuckerarten in der ganz jungen Knolle in beträchtlicher Menge vorfinden; mit fortschreitender Entwicklung geht ihr Anteil mehr und mehr zurück. Es kommt in diesem Verlauf ganz einfach zum Ausdruck, daß der Anteil der Wander- und Baustoffe mit der fortschreitenden Reservestoffeinlagerung sukzessive geringer wird. Während der Aufbewahrung sind dagegen die Kohlehydrate der wasserreichen Kartoffelknolle viel stärkeren Veränderungen ausgesetzt als die Reservestoffe des trockenen Getreidekorns. Wir erwähnen die von MÜLLER-THURGAU klargestellte Zuckeranhäufung bei Temperaturen knapp über dem Gefrierpunkt, ein Vorgang, welcher den Geschmack und damit den Konsumwert der Kartoffel stark beeinträchtigt³.

So bedeutungsvoll die löslichen Kohlehydrate und ihre Verschiebungen für die Bildung des Getreidekorns und der Kartoffelknolle und die Reservestoffspeicherung sind, so treten sie doch zuletzt vollständig hinter dem wichtigsten Reservekohlehydrat, der *Stärke*, zurück. Der Anteil an Stärke macht beispielsweise im reifen Weizenkorn etwa zwei Drittel der gesamten Trockenmasse aus. In der pro Hektare ge-

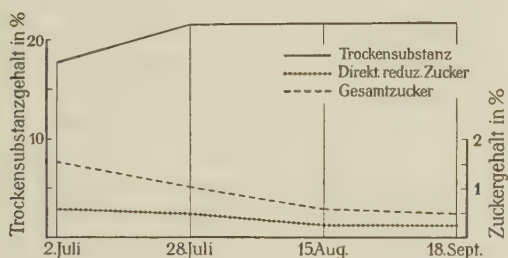


Fig. 2. Veränderung des Trockensubstanz- und Zuckergehaltes in wachsenden Kartoffelknollen.

Sorte Afla, angebaut 1945 im Versuchsgut Reckenholz der Eidg. landw. Versuchsanstalt Zürich-Oerlikon. Die Werte beziehen sich auf das Frischgewicht.

ernteten Menge dieses Endproduktes spiegeln sich schließlich die spezifischen Sorteneigenschaften und die mannigfachen äußeren Einflüsse während der ganzen Vegetationsperiode: die Auswirkungen von Bodenart und Nährstoffversorgung, welche den Umfang des

Assimilationsapparates in besonders starkem Maße bestimmen, der Einfluß von Trockenheit, Nässe und vorzeitigem Frost, die Schädigung und vorzeitige Zerstörung des Blattwerkes durch epidemisch auftretende Pilzkrankheiten. Bemerkenswert ist, daß beim Getreide die Blattscheiden, die oberen Halmglieder und die Ähren selbst durch ihre Assimilationstätigkeit überaus stark zur Versorgung der Körner mit organischer Substanz beitragen¹. Die normale Kornausbildung hängt daher weitgehend davon ab, daß diese Organe gleich wie die jüngsten, d. h. obersten Blattspreiten, möglichst lange gesund und funktionstüchtig bleiben.

Die Einlagerung stickstoffhaltiger Reservestoffe

Die grüne Pflanze geht mit dem einmal assimilierten Stickstoff sehr haushälterisch um. Die einzelnen Organe, welche im Jugendzustand reich an Stickstoffverbindungen sind, geben diese mit dem Älterwerden zu einem großen Teil zugunsten anderer, später gebildeter Pflanzenteile ab. Diese Verschiebungen sind beim Getreide wiederholt bilanzmäßig studiert worden, so besonders eingehend von SANDE-BAKHUYZEN². Nach diesen Untersuchungen verloren die Weizenblätter mit der Zeit 60 und mehr Prozent ihres ursprünglichen Gehaltes an N-haltiger Substanz. Der aus den untersten Blättern zurückgewonnene Stickstoff kommt zunächst den oberen Halmblättern zugute; die später aus diesen und dem Halm auswandernden N-Verbindungen dienen vor allem der Versorgung der wachsenden und reifenden Körner. Es stammten denn auch im Untersuchungsmaterial von SANDE-BAKHUYZEN 65% des Stickstoffs der reifen Weizenkörner aus den Blättern, dem Halm, der Ährenspindel und den Spelzen, und nur die restlichen 35% basieren auf Verbindungen, die erst nach der Blüte in die oberirdischen Teile der Weizenpflanze eingewandert sind. Ähnliche Zahlen errechnen sich aus den Untersuchungsergebnissen, welche ADORJAN unter Freilandverhältnissen in Ungarn gewonnen hat³. Der vom Blattwerk an das Korn abgegebene Stickstoff stammt größtenteils aus den oberen Blättern. Diese stellen daher nicht nur die Produktionsstätte für einen großen Teil der den Körnern zufließenden Kohlehydrate dar; sie bergen auch wertvolle Reserven an stickstoffhaltigen Verbindungen, welche vor dem Vergilben weitgehend für die Eiweißeinlagerung im Korn nutzbar gemacht werden.

Die Wiederverwendung der Blattproteine kann durch starken Rostbefall unterbunden werden, indem das Myzel der Rostpilze allem Anschein nach einen großen Teil der im Blatt enthaltenen Stickstoffver-

¹ S. FRANKFURT, Landw. Versuchsstationen 47, 449–470 (1896).

² Da es angesichts der sehr stark variierenden Knollengröße nicht ohne weiteres möglich ist, die Analysenergebnisse in Analogie zu den Darstellungen beim Getreide beispielsweise auf 100 Knollen umzurechnen, so haben wir hier das Frischgewicht als Bezugsgröße gewählt. Ein direkter Vergleich der Kurvenbilder mit denjenigen der Getreideuntersuchungen ist natürlich nicht möglich.

³ H. MÜLLER-THURGAU, Landw. Jb. 11, 751–828 (1882).

¹ A. E. H. R. BOONSTRA, Z. Züchtung A 21, 115–147 (1937). – M. G. STÄLFELT, Angew. Bot. 17, 157–190 (1935). – H. K. ARCHBOLD und C. DATTA, Ann. Bot., N. S. 8, 363–385 (1944).

² SANDE-BAKHUYZEN, Studies on wheat grown under constant conditions. Food Res. Inst. Stanford University (1937).

³ J. ADORJAN, J. Landw. 60, 193–230 (1902).

bindungen an sich reißt und daher ihre Auswanderung verhindert¹. Diese Blockierung der Stickstoffreserven ist demnach verantwortlich für die aus der Praxis schon länger bekannte Tatsache, daß starker Rostbefall nicht nur die Stärkeeinlagerung beeinträchtigt und damit die Bildung voller Körner verhindert, sondern auch zu einer bedeutenden Reduktion des Proteingehaltes führt.

Die Veränderungen im Getreidekorn selbst sollen anhand einer im Jahre 1938 mit Winterweizen, Sorte Strickhof, durchgeführten Versuchsserie veranschaulicht werden. Aus Fig. 3 ist ersichtlich, daß Gesamt-N und Eiweiß-N, in Prozent der Trockensubstanz ausgedrückt, zu Beginn der Stoffeinlagerung zurückgehen, um gegen die Reife hin wiederum anzusteigen. Demgegenüber weisen die löslichen Stickstoffverbindungen einen andauernden Rückgang auf. Dies zeigt sich sowohl beim Nichteiweißstickstoff als Ganzem als auch bei der stärksten Fraktion desselben, dem Aminostickstoff. Eine starke anfängliche Abnahme macht sich auch beim Säureamidstickstoff geltend.

Ein gutes Bild über die mengenmäßigen Verschiebungen geben uns die Veränderungen der absoluten, in 1000 Körnern enthaltenen Mengen der einzelnen Stoffgruppen (Fig. 4). Es zeigt sich, daß in der vorliegenden

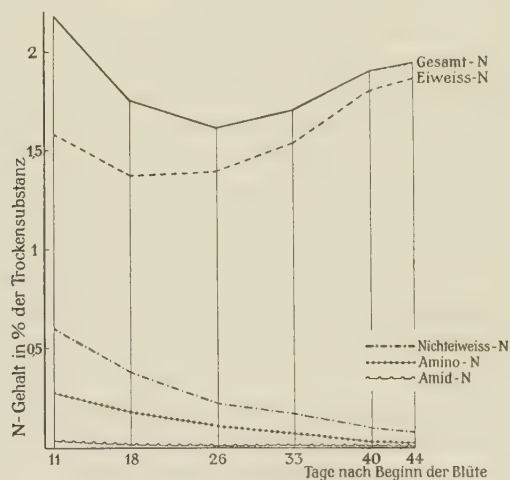


Fig. 3. Veränderung des prozentualen Gehaltes an Stickstoffverbindungen im Weizenkorn.

Sorte Strickhofweizen, angebaut 1937/38 an der Landw. Schule Strickhof, Zürich.

Versuchsserie vor allem zwischen dem 18. und 40. Tag (vom Beginn der Blüte an gerechnet) große Mengen stickstoffhaltiger Verbindungen den Weizenkörnern zugeführt und in diesen als Eiweiß eingelagert worden sind. Der absolute Gehalt an Nichteiweiß-N und an Amino-N blieb indessen annähernd gleich. Dies bedeutet, daß sich in dieser Periode, d. h. während der starken Stoffzufuhr, der Zustrom löslicher Stickstoffverbindungen und der Eiweißaufbau ungefähr die

Waage halten¹. Mit dem Übergang zur Gelb- und Vollreife fällt dagegen der Nichteiweiß- wie auch der Amino-N deutlich ab. In dieser Periode, wo die Stoffeinwanderung abklingt und die Körner sich im Wassergehalt dem lufttrockenen Zustand nähern, überwiegen demnach die synthetischen Vorgänge.

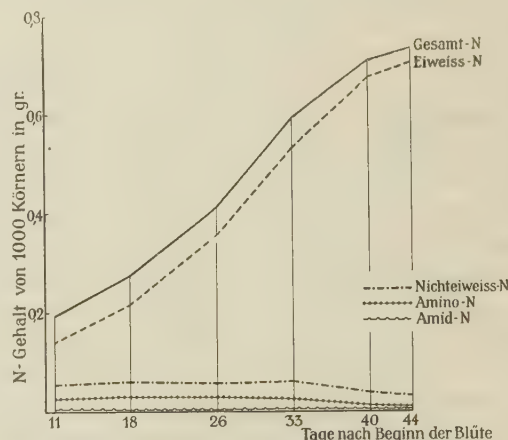


Fig. 4. Veränderung des absoluten Gehaltes an stickstoffhaltigen Verbindungen im Weizenkorn.

Unsere Beobachtungen fügen sich in das allgemeine Bild ein, wie es sich für die Umwandlung und Wanderung der stickstoffhaltigen Verbindungen aus der neueren physiologisch-chemischen Forschung ergibt. In den alternden pflanzlichen Geweben findet ein starker Abbau der Eiweißstoffe statt. Das freigelegte Bausteingemisch wandert nun aber nicht unverändert aus; der Abtransport des Stickstoffs scheint vielmehr in der Hauptsache in Form der Säureamide (Asparagin und Glutamin) zu erfolgen², welche durch Umaminierung gebildet werden³. Nach erfolgter Dislokation in die jungen vegetativen Organe bzw. in die wachsenden und reifenden Körner findet eine nochmalige Umaminierung statt: durch Übertragung der eingewanderten NH_2 -Gruppen auf geeignete Kohlenstoffgerüste (α -Ketosäuren) werden jetzt die Aminosäuren in dem charakteristischen Mengenverhältnis aufgebaut, wie sie in den Proteinen des Protoplasmas des wachsenden Embryos, den Globulinen der Aleuronkörner und den Kleberproteinen des Endosperms enthalten sind. Die im wachsenden Getreidekorn in bedeutenden Mengen vorhandenen α -Aminoverbindungen und der ebenfalls

¹ Es sei hier bemerkt, daß die Periode des gleichbleibenden absoluten Gehaltes an löslichen Stickstoffverbindungen nicht bei allen unsern Versuchsreihen in Erscheinung trat. Es scheint, daß hier die Witterung eine bedeutende Rolle spielt, und zwar möglicherweise in dem Sinne, daß feuchtes, kühles Wetter die Ansammlung löslicher N-haltiger Verbindungen begünstigt, während Trockenheit und Wärme eher die Aufbauprozesse fördern. (Vgl. auch H. SCHJERNING, C. r. Lab. Carlsberg 6, 229–307 [1906]).

² A. FREY-WYSSLING, Naturwiss. 38, 624–628 (1938). (Vgl. auch A. FREY-WYSSLING, Ernährung und Stoffwechsel der Pflanzen. Zürich 1945.)

³ A. E. BRAUNSTEIN und M. G. KRITZMANN, Nature 140, 503–504 (1937). – A. I. VIRTANEN und T. LAINE, Nature 141, 748–749 (1938); Biochem. Z. 308, 213–215 (1941).

¹ G. GASSNER und W. FRANKE, Phytopath. Z. 11, 517–570 (1938).

festgestellte Säureamidstickstoff umfassen demnach das für die Synthese bereite Bausteingemisch und die noch nicht umgewandelten Wanderformen des Stickstoffs¹. Auf die Bereitstellung der erforderlichen Aminosäuren folgt schließlich der Aufbau der Polypeptide und Eiweißstoffe.

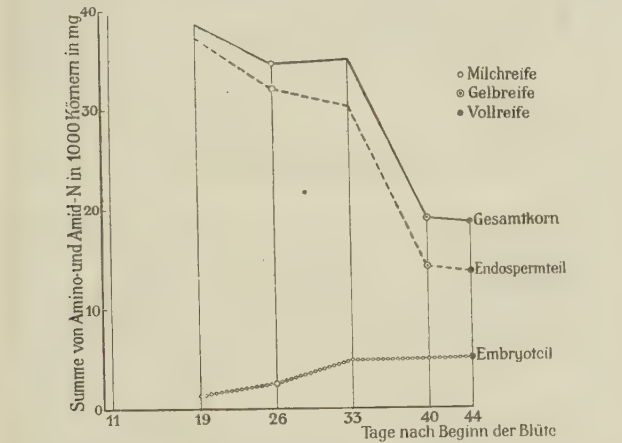


Fig. 5. Gesamtgehalt an Amino- und Amid-N im Embryo- und Endospermteil des wachsenden und reifenden Weizenkorns.

Der *Embryo* zeigt insofern ein besonderes Verhalten, als hier ein Teil des Stickstoffs in löslicher Form, und zwar wahrscheinlich als Asparagin², eingelagert wird. Wir beobachten nämlich im Embryo im Gegensatz zum Endosperm und zum Gesamtkorn gegen die Reife hin ein Ansteigen der absoluten Menge an Nichteiweißstickstoff, wobei der Amidstickstoff ungefähr ebenso stark vertreten ist wie der Aminostickstoff. Das unterschiedliche Verhalten von Endosperm und Embryo ist aus Fig. 5 ersichtlich. Im Endosperm – und im Gesamtkorn – ist der absolute Gehalt an Aminosäuren und Säureamiden, welche im Dienst der Stickstoffeinwanderung und der Eiweißbildung stehen, zur Zeit der intensiven Reservestoffeinlagerung groß, in den spätern Reifestadien dagegen nur noch gering. Im Embryo dagegen, wo diese einfachen Stickstoffkörper neben den erwähnten Funktionen noch diejenige eines *rasch verfügbaren Reservestoffs* übernehmen, erreicht ihr absoluter Gehalt zur Zeit der Reife den Höhepunkt.

Die Beschaffenheit der Eiweißstoffe – des weitaus wichtigsten Endproduktes der Einlagerung N-haltiger Verbindungen im Getreidekorn – ist ernährungsphy-

¹ Ob und in welchem Ausmaße neben den N-reichen Säureamiden auch die beim Eiweißabbau gebildeten Aminosäuren als solche in die wachsenden Organe der Pflanze wandern können, bedarf für die Getreidearten noch der näheren Prüfung. Auf Grund der Arbeiten von SCHULZE, PRIJANISCHNIKOW, MOTES und andern ist anzunehmen, daß die Menge der in der grünen Pflanze gebildeten Säureamide unter anderem von dem zur Verfügung stehenden Vorrat an gebundenem Kohlenstoff abhängt, und zwar in dem Sinne, daß Kohlehydratmangel die Asparagin- und Glutaminbildung begünstigt.

² Die Anwesenheit von Asparagin im Embryo des ruhenden Weizenkorns ist schon von FRANKFURT (Landw. Versuchsstationen 47, 449–470 [1896]) durch qualitative Prüfung nachgewiesen worden.

siologisch und für den Mahl- und Backprozeß von großer Bedeutung. Es hat sich gezeigt, daß die Albumine und Globuline, die sich vor allem im Embryo und der äußersten Schicht des Endosperms (Aleuronschicht) vorfinden, physiologisch von höherer Wertigkeit sind als die im Innern des Endosperms enthaltenen Kleberproteine. Letztere sind arm an Lysin und Tryptophan, zwei für die menschliche und tierische Ernährung unentbehrliche Aminosäuren. Da es zurzeit praktisch nicht möglich ist, die Bausteinzusammensetzung durch Anbaumaßnahmen oder durch Züchtung zu beeinflussen, bleibt es der Müllereitechnik und dem Bäcker-gewerbe vorbehalten, die hochwertigen Eiweißstoffe des Getreidekorns durch Anpassung des Mahlverfahrens besser für die menschliche Ernährung auszunützen oder die im handelsüblichen Mehl mangelnden Aminosäuren durch Zusätze zu ergänzen.

Die Kleberproteine des Weizenendosperms sind überaus wichtig für die Erzeugung eines bekömmlichen, gut geporten Brotes. Bemerkenswert ist, daß die typischen Eigenschaften des Weizenklebers, seine Zähigkeit und Elastizität erst kurz vor der Reife in Erscheinung treten. Allem Anschein nach üben die während der letzten Tage des Ausreifens herrschenden Witterungsverhältnisse einen nicht unbedeutenden Einfluß auf die *Qualität des Klebers* aus¹. Besonders wichtig ist aber in dieser Beziehung die Auswirkung der erblichen Sorteneigenschaften. Es werden denn auch im modernen Weizen-zuchtbetrieb bei den Selektionsarbeiten nur diejenigen Stämme für die weitere Prüfung berücksichtigt, deren

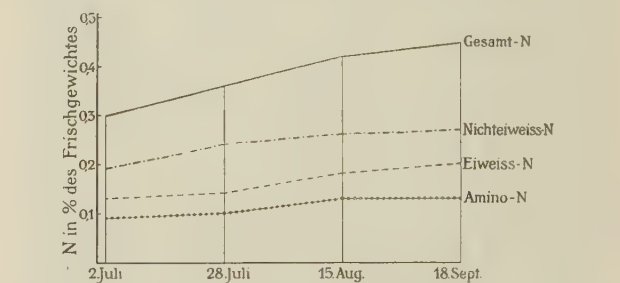


Fig. 6. Veränderung des Gehaltes an Stickstoffverbindungen in der wachsenden Kartoffelknolle.

Sorte Afla, angebaut 1945 im Versuchsgut Reckenholz. Die Werte beziehen sich auf das Frischgewicht.

Kleberqualität, ermittelt nach besonderen Laboratoriumsmethoden, bestimmten Mindestanforderungen entspricht².

Wesentlich anders als im Getreidekorn erfolgt die Einlagerung N-haltiger Verbindungen in den Speichergewebe der Kartoffelknolle. Die Veränderung des Anteils der Hauptgruppen ist in Fig. 6 veranschaulicht. Es zeigt sich zunächst, daß der Gesamtstickstoffgehalt, bezogen auf das Frischgewicht, im Laufe der Ent-

¹ G. GASSNER, Mitt. D. L. G. 40, 950–955 (1925). – F. SCHNELLE, Archiv Landw., Abt. A (Pflanzenbau) 1, 471–555 (1929).

² S. WAGNER, Schweiz. landw. Mh. 14, 149–160 (1936).

wicklung leicht ansteigt. Es sind also im vorliegenden Fall mit fortschreitendem Wachstum etwas mehr N-Verbindungen eingelagert worden, als dem Gewichtszuwachs der Knollen entsprechen würde¹. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang der Gehalt an Eiweiß-N, Nichteiweiß-N und Amino-N, welch letzterer auch hier, ähnlich wie im wachsenden Weizenkorn, die stärkste Fraktion des Nichteiweißstickstoffes darstellt. Der Anteil dieser drei Gruppen bewegt sich bis zum Abschluß der Vegetationszeit im gleichen Sinne wie der Gesamtstickstoff. Besonders auffallend ist, daß die Kartoffelknolle noch nach der Beendigung des Wachstums und der Reservestoffeinlagerung mehr als die Hälfte ihres Stickstoffs in Form von Nichteiweiß-N enthält. Es wird also in der Kartoffel, die sich von dem als Trockenkonserve gebauten Getreideendosperm durch ihren überaus hohen Wassergehalt unterscheidet, ein großer Teil der verfügbaren stickstoffhaltigen Stoffe als niedrigmolekulare Verbindungen gespeichert. Unter diesen sind vor allem Asparagin und Glutamin stark vertreten². Es scheint demnach, daß ein beträchtlicher Teil des einwandernden Stickstoffs in seiner Wanderform, d. h. ohne Umaminierung, eingelagert wird. Bemerkenswert ist, daß das Eiweiß der Kartoffelknolle eine für die menschliche Ernährung günstige Bausteinzusammensetzung aufweist.

Phosphorsäure- und Vitaminreserven³

Die Speichergewebe der Samen unterscheiden sich im Gehalt an Mineralstoffen wesentlich von den vegetativen Organen. So enthalten die Getreidekörner vor allem reichlich Phosphorsäure. Auch der Vorrat an Magnesium ist recht ansehnlich, während der Kalk stark zurücktritt. Die Speicherung der Phosphorsäure erfolgt zum überwiegenden Teil in organischer Form, und zwar hauptsächlich als *Phytin*⁴. Im reifen Maiskorn macht der Phytinphosphor nach Untersuchungen von SCHMALFUSS 64 bis 75% des Gesamtphosphors aus, während in den jüngsten untersuchten Entwicklungsstadien der Anteil des Phytinphosphors zwischen 7 und 17%, der des anorganischen Phosphors zwischen 55 und 60% schwankte. Es findet somit auch beim Phosphor eine Umwandlung der einwandernden anorganischen Verbindungen in einen *ausgesprochenen Reservestoff*

statt, aus welchem später, bei der Keimung, die Phosphorsäure in anorganischer löslicher Form zurückgewonnen wird. In den der Reife vorangehenden Wochen geben die Halme, Blätter und Spelzen einen großen Teil ihrer Phosphorsäure zugunsten der wachsenden und reifenden Körner ab¹; die Versorgung des Korns basiert daher zu einem großen Teil auf den Phosphorsäuremengen, die in den früheren Entwicklungsstadien in die Getreidepflanze eingewandert sind. Es zeigt sich also wenigstens in bezug auf die mengenmäßigen Verschiebungen eine gewisse Parallelität zwischen dem Phosphorsäure- und Stickstoffhaushalt der Getreidepflanze.

Das Phytin findet sich im Getreidekorn hauptsächlich in den äußeren Schichten des Endosperms und im Schildchen (Scutellum)^{2,3}. Diese Verteilung ist ernährungsphysiologisch insofern von Bedeutung, als das Phytin die Resorption des Kalziums im Darm herabsetzt. Bei der Teigbereitung und zu Beginn des Backprozesses wird das Phytin unter dem Einfluß des im Brotgetreide enthaltenen Enzyms Phytase zu einem bedeutenden Teil gespalten, die unerwünschte Auswirkung dieses Reservestoffes auf die menschliche Ernährung also abgeschwächt³.

In neuerer Zeit ist von verschiedenen Forschern festgestellt worden, daß Embryonen, die ihrer Nährgewebe beraubt werden, außer einer geeigneten Kohlehydratquelle und den erforderlichen Mineralsalzen noch bestimmte *Wuchsstoffe* bzw. Vitamine benötigen. So konnte das Wachstum isolierter Erbsenembryonen durch ganz geringe Mengen von Biotin und durch Zugabe von Vitamin B₁ (Aneurin) gefördert werden⁴. Die Vorräte an Aneurin und an andern Vitaminen, die sich im Schildchen und in der Aleuronschicht des Getreidekorns, in den Kotyledonen der Erbsen und in den Geweben anderer Samen vorfinden, stellen zweifellos typische, für den Keimling bestimmte Reservestoffe dar. Die Verteilung von Aneurin, Laktoflavin und Niacin (Antipellagravitamin) in den verschiedenen Teilen des Getreidekorns ist in neuester Zeit von seiten der Ernährungsphysiologen und der Getreidechemiker studiert worden⁵. Vitamin B₂ und Niacin finden sich hauptsächlich in der Aleuronschicht, während Vitamin B₁ zum größeren Teil im Schildchen konzentriert ist. Die heutigen Bestrebungen gehen dahin, durch entsprechende Lenkung des Mahlprozesses einen mög-

¹ Dies ist nicht immer der Fall: Unter andern äußern Verhältnissen hat man beobachtet, daß der N-Gehalt in den frühen Entwicklungsstadien zunächst abnahm, um erst gegen das Ende der Vegetationsperiode hin wieder leicht anzusteigen (so bei W. HUXDORF, J. Landw. 73, 177–212 [1925]). Vielfach bleibt der prozentuale Gehalt an N-Verbindungen während der ganzen Entwicklung nahezu unverändert. (R. GRÜNTUCH, Planta 7, 388–421 [1929].)

² F. C. STEWARD und H. E. STREET, Plant Physiology 21, 155–193 (1946).

³ Auf die Besprechung der Fettspeicherung, welche sowohl im Getreidekorn als auch in der Kartoffelknolle eine untergeordnete Rolle spielt, soll hier raumeshalber verzichtet werden.

⁴ F. K. KNOWLES und J. E. WATKIN, J. agr. Sci. 22, 755–766 (1932). – K. SCHMALFUSS, Bodenk. und Pflanzenernährung 9/10, 506–535 (1941).

¹ J. ADORJAN, J. Landw. 50, 193–230 (1902).

² J. J. C. HINTON, Biochem. J. 38, 214–216 (1944).

³ H. MÖLLGAARD, K. LORENZEN, J. G. HAUSEN und P. E. CHRISTENSEN, Biochem. J. 40, 589–603 (1946). – E. MELLANBY, Nature 154, 394–395 (1944).

⁴ F. KÖGL und A. J. HAAGEN-SMIT, Z. physiol. Chemie 243, 209–226 (1936). – J. BONNER und G. AXTMANN, Proc. nat. Acad. Sci. U.S.A. 23, 453–457 (1937). – W. RYTZ, Ber. schweiz. bot. Ges. 49, 339–399 (1939).

⁵ Vgl. u. a.: J. J. C. HINTON, Biochem. J. 38, 214 (1944). – E. A. ZELLER und V. KOCHER, Verh. schweiz. naturforsch. Ges. 124, 182 (1944). – E. ZIEGLER, Mitt. aus d. Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene 34, 128–142 (1943). – L. H. PULKKI und K. PUUTULA, Biochem. Z. 308, 122–127 (1941).

licht großen Teil dieser Ergänzungsstoffe für die menschliche Ernährung zu sichern, ohne die Bekömmlichkeit und Schmackhaftigkeit des Brotes zu beeinträchtigen.

Die Kartoffelknolle unterscheidet sich als vegetatives Speicherorgan im Mineralstoff- und Vitamingehalt weitgehend vom Getreidekorn, so unter anderem durch den hohen Kali- und den mäßigen Phosphorsäuregehalt; typisch für die Kartoffel ist ferner der ansehnliche Gehalt an Vitamin C.

Die stoffliche Zusammensetzung der Ernteprodukte als Ergebnis der Reservestoffeinlagerung

Die chemische Zusammensetzung der Speicherorgane unterliegt bei ein und derselben Pflanzenart beträchtlichen Schwankungen. Für die Qualität vieler Ernteprodukte ist das gegenseitige Verhältnis zwischen Kohlehydraten und stickstoffhaltigen Verbindungen von großer Bedeutung. So soll der Weizen als Brotfrucht eine gewisse Mindestmenge an Klebereiweiß enthalten. Ein hoher Proteingehalt ist sodann beim Futtergetreide und bei den Futterkartoffeln erwünscht, während umgekehrt bei der Braugerste und der Zuckerrübe mit Rücksicht auf die industrielle Verarbeitung ein hoher Gehalt an Kohlehydraten bei möglichst geringem Anteil an stickstoffhaltigen Substanzen angestrebt werden muß. Um diesen Qualitätsanforderungen nachkommen zu können, möchte der Pflanzenbauer wissen, wie weit die erbliche Veranlagung der Pflanzen und in welcher Weise bestimmte Wachstumsbedingungen die stoffliche Zusammensetzung des Ernteproduktes bestimmen.

Zwischen den einzelnen Sorten bestehen tatsächlich in bezug auf das Kohlehydrat-Stickstoffverhältnis gewisse Unterschiede. So lassen sich zum Beispiel bei den schweizerischen Weizenzüchtungen erbliche Unterschiede im Klebergehalt nachweisen¹. Die Erbanlagen für hohen Eiweißgehalt scheinen auch nicht unvereinbar zu sein mit den Faktoren, die der Erzeugung hoher Körnererträge zugrunde liegen². Man weiß im übrigen, daß verschiedene Sorten derselben Getreideart in ungleichem Maße befähigt sind, zusätzlichen Stickstoff auszunützen. Es gibt zum Beispiel Gerstensorten, die bewußt darauf gezüchtet sind, besonders hohe N-Gaben in der Erzeugung organischer Substanz zu verwerten, ohne daß das Gleichgewicht zwischen Körnern und Stroh und das Verhältnis zwischen Stickstoffsubstanz und Stärke im Korn gestört wird.

Durchschlagender als der Einfluß der Sorte ist aber beim Eiweiß-Stärke-Verhältnis im allgemeinen die Wirkung der Wachstumsbedingungen. Es stellt sich

zunächst die Frage: In welchem Verhältnis stehen in den verschiedenen Entwicklungsstadien die stickstoffhaltigen Verbindungen zur Gesamtheit der einwandernden Stoffe? Hierüber gibt uns die Veränderung des prozentualen Stickstoffgehaltes, bezogen auf die Trockensubstanz, Auskunft. Beim Weizen nimmt der Stickstoffgehalt, wie dies z. B. aus Fig. 3 ersichtlich ist, am Anfang der Entwicklung meistens ab. Die Ursache dieses Rückgangs liegt darin, daß das ins junge Korn einwandernde Stoffgemisch stickstoffärmer ist als die plasmareichen Gewebe des Fruchtknotens. Das Absinken des N-Gehaltes hält aber nicht bis zur Reife an; die Stickstoffkurven biegen vielmehr in der Regel im Stadium der Milchreife nach oben um. Diese spätere Zunahme zeigt, daß der dem Korn zufließende Nährstoffstrom gegen das Ende des Reifungsprozesses weniger Kohlehydrate und entsprechend mehr N-haltige Verbindungen enthält als in den früheren Entwicklungsstadien. Die Erklärung für diese Erscheinung liegt nahe: gegen die Reife hin nimmt die Kohlehydratproduktion in den alternden vergilbenden Assimilationsorganen mehr und mehr ab; anderseits findet in diesen Pflanzenteilen bis zu ihrem Absterben eine Mobilisierung von Eiweißstoffen und damit eine andauernde Bereitstellung löslicher Stickstoffverbindungen zugunsten der reifenden Körner statt. Auf jeden Fall ist das Ende des Reifungsprozesses nicht, wie vielfach vermutet wurde, hauptsächlich durch die Auffüllung des Endosperms mit Stärke gekennzeichnet, es geht vielmehr bis zum Ende der Stoffeinwanderung eine ausgiebige Speicherung N-haltiger Verbindungen vor sich. Diese Feststellung gilt auch für die Kartoffel; denn wir beobachten auch hier vor dem Abschluß des Knollenwachstums häufig eine Zunahme des prozentualen Stickstoffgehaltes (vgl. Fig. 6).

Das wechselnde Eiweiß-Stärke-Verhältnis der Getreidekörner beruht letzten Endes auf der Relation zwischen dem der Pflanze zur Verfügung stehenden Stickstoffvorrat und der für die Reservestoffbildung verwendbaren Kohlehydratproduktion. Von großer Wichtigkeit für die Leistungsfähigkeit des Assimilationsapparates sind die während der Jugendentwicklung herrschenden Bedingungen und die Dauer des vegetativen Wachstums. Wichtige Wachstumsfaktoren, wie Temperatur- und Niederschlagsverhältnisse, müssen zwar als unabänderlich hingenommen werden; der Landwirt sucht aber durch sorgfältige Bodenbearbeitung sowie durch harmonische und reichliche Ernährung (Grunddüngung vor der Saat und spätere Kopfdüngung) den Aufbau der Assimilationsorgane zu fördern. Diese entwickeln sich unter sonst gleichen Bedingungen um so kräftiger, je mehr Zeit für die vegetative Entwicklung zur Verfügung steht. Wenn sich Keimung, Schossen und Ährenschieben in kurzer Zeit folgen, wie dies im kontinentalen Klima und unter unsern Verhältnissen bei spät gesätem Sommergetreide zutrifft, wird die Blattausbildung relativ schwächig und die Kohle-

¹ F. T. WAHLEN und S. WAGNER, Landw. Jb. Schweiz 49, 665 bis 692 (1935). — S. WAGNER, Landw. Jb. Schweiz 55, 739–772 (1941).

² F. SCHWANITZ und P. SCHWARZE, Forschungsdienst 4, 60–81 (1937). Vgl. auch J. A. CLARK, U.S. Dept. Agr. Yearbook 207–302 (1936).

hydraterzeugung spärlich ausfallen. Da zudem bei guter N-Versorgung ein beträchtlicher Teil der Kohlehydrate zur Überführung des Stickstoffs in organische Bindung verbraucht wird¹, sind die von solchen Pflanzen gebildeten Körner in der Regel stärkearm, eiweißreich und vielfach von niedrigem Gewicht. Umgekehrt schafft die Verlängerung der Zeitspanne zwischen Auflaufen und Blüte – der normale Fall beim Winterweizen und im maritimen Klima auch beim frühgesäten Sommerweizen – eine wichtige Voraussetzung für die Ausbildung großer, stärkereicher und relativ eiweißarmer Körner. Diese Beobachtungen und Überlegungen erklären die seit langem bekannte Tatsache, daß im trockenen kontinentalen Klima eiweißreicher Weizen von meist niedrigem Tausendkorngewicht erzeugt wird, während mildes, feuchtes Klima in der Regel die Bildung großer, stärkereicher, proteinarmer Körner begünstigt.

Außer diesen schon während der Jugendentwicklung sich geltend machenden Einflüssen, welche die Assimilationsleistung weitgehend bestimmen, ist sodann vor allem die Stickstoffmenge, die der Getreidepflanze während der Kornausbildung zur Verfügung steht, für die Beschaffenheit des Ernteproduktes von großer Bedeutung. Daß ein reichlicher Vorrat an leicht aufnehmbaren Stickstoffverbindungen – sei es infolge des natürlichen Reichtums des Bodens, sei es durch starke Düngung – einen hohen Eiweißgehalt des Weizens begünstigt, ist vielfach nachgewiesen worden. Es ist jedoch zu beachten, daß sich die zur üblichen Zeit, d. h. im Frühjahr, verabfolgte Stickstoffdüngung zunächst im üppigen Wachstum der Pflanze und im Ertrag und erst in zweiter Linie im prozentualen Proteingehalt der Körner auswirkt. Die Stickstoffdüngung im Frühjahr darf aber nicht übertrieben werden, da dadurch die Standfestigkeit beeinträchtigt wird. Eine Erhöhung des Eiweißgehaltes im Korn ohne stärkere Beeinflussung des vegetativen Wachstums und ohne wesentliche Erhöhung der Lagerungsgefahr läßt sich indessen durch späte, etwa zur Zeit der Blüte verabfolgte Stickstoffgaben erzielen². Die Getreidepflanze vermag auch in diesem vorgerückten Stadium die aufgenommenen Ammoniumsalze oder Nitrate rasch in organische Bindung überzuführen; es fließen dem Korn mehr Stickstoffverbindungen zu und der Ertrag an Körnerweiß wird erhöht. Wenn diese Methode einstweilen nicht in der Praxis Eingang gefunden hat, so sind vor allem Gründe der Wirtschaftlichkeit maßgebend: die relativ bescheidene Steigerung der Eiweiß-

erträge pro Flächeneinheit (wir erzielten z. B. im Mittel von 10 Versuchen bei Gaben von 40 kg Salpeterstickstoff einen Mehrertrag von 70 kg Rohprotein pro ha¹), die ungenügende Berücksichtigung des höheren Proteingehaltes im Preis des Ernteproduktes, anderweitige lohnendere Verwendung der in den letzten Jahren nicht überreichlich vorhandenen Stickstoffdünger.

Ähnlich wie beim Getreide spiegelt sich auch bei der Kartoffel das Verhältnis zwischen Kohlehydratproduktion und verfügbarem Stickstoffvorrat in der Zusammensetzung des eingelagerten Reservematerials wieder. Auch bei der Kartoffel bestimmt die Assimilationsleistung weitgehend den Ertrag. In bezug auf die Stickstoffzufuhr besteht praktisch insofern ein Unterschied, als die Kartoffelpflanze wesentlich höhere Gaben an leicht löslichem Stickstoff erträgt als das Getreide, das bei zu großer Üppigkeit leicht lagert. Durch die Stickstoffdüngung, welche zu Beginn der Vegetationsperiode erfolgt, erstrebt der Landwirt in erster Linie eine kräftige Entwicklung der assimilierenden Organe der Kartoffelpflanze. Je nach der Menge des aufgenommenen Stickstoffs, dem Verhältnis zu den übrigen Nährstoffen und den die Knollenbildung hemmenden oder begünstigenden Witterungsbedingungen kann aber auch das Stickstoff-Stärke-Verhältnis in den Knollen mehr oder weniger stark beeinflusst werden.

Ein hoher Gehalt an Stickstoffverbindungen ist nun aber bei der Kartoffel nicht wie beim Brot- und Futtergetreide unbesehen als erwünscht zu werten. Man befürchtet nicht ohne Grund, daß ein Übermaß an löslicher N-Substanz in den wasserreichen Geweben der Kartoffel die Speisequalität und Haltbarkeit ungünstig beeinflussen könnte. Diese Bedenken gaben Anlaß zu eingehenden Untersuchungen über die Wirkung steigender Stickstoffgaben auf die chemische Zusammensetzung, die Speisequalität und die Haltbarkeit der Kartoffel². Wir stellten als Folge der verstärkten Stickstoffdüngung in vielen Fällen, wenn auch keineswegs in allen, ein Ansteigen des Stickstoffgehalts in den Knollen fest. Dabei nahm in einem Teil der Versuche Hand in Hand mit dem Gesamtstickstoff auch der Eiweißstickstoff zu; sehr oft beschränkte sich jedoch die Zunahme im wesentlichen auf die löslichen Stickstoffverbindungen. Die reichlichere Stickstoffdüngung führte also, wie übrigens zu erwarten war, nicht überall zu einem erhöhten N-Gehalt der Knollen, und wo tatsächlich mehr Stickstoff einwanderte, wurde dieser nicht selten überwiegend in Form von Nichteiweißstickstoff vorgefunden. Die starken Stickstoffgaben wirkten sich in bezug auf die Speisequalität und die Lagerfähigkeit ebenfalls von Jahr zu Jahr und

¹ A. G. McCALLA, *Canad. J. Res.* 9, 542–570 (1933).

² Aus der umfangreichen Literatur über den Gegenstand erwähnen wir: J. DAVIDSON und J. A. LE CLERC, *J. agr. Res.* 23, 55–68 (1923). – W. E. GERIKE, *Soil Sci.* 13, 135–138 (1922). – A. ÅKERMAN, *Z. Züchtung A* 22, 551–563 (1938). – W. SELKE, *Bodenk. und Pflanzenernährung* 9/10, 506–535 (1938); 20, 1–49 (1940). – J. WEIGERT und H. SCHAEFFLER, *Bodenk. und Pflanzenernährung* 26, 151–179 (1942). – K. FRÖIER, *Pflanzenbau* 19, 16–42 (1942).

¹ R. KOBLET, *Schweiz. landw. Mh.* 22, 57–81 (1944).

² Über diese Untersuchungen wird demnächst im *Landw. Jb. der Schweiz* berichtet.

von Anbauort zu Anbauort verschieden aus. Sehr oft blieben sie ohne jeden Einfluß auf den Krankheitsbefall. In einzelnen Fällen wurde die Fäulnis, in anderen die Neigung zur *Schwarzfleckigkeit*, einer lästigen, physiologisch bedingten Verfärbung des Knollenfleisches, erhöht. Die Kartoffeln dürfen also nicht unbedenklich allzu reichlich mit Stickstoff gedüngt werden. Gleichzeitige gute Versorgung mit den andern Nährstoffen, insbesondere mit Kali, wirken dem Auftreten der Schwarzfleckigkeit entgegen. Da die Entwicklung des assimilierenden Blattwerks, die Anlage und das Wachstum der Knollen, wie übrigens auch die Mobilisierung des Bodenstickstoffs in starkem Maße von der Bodenart und der Jahreswitterung abhängen, ist es nicht möglich, rezeptmäßig die zusätzliche Stickstoffgabe festzulegen, welche einen hohen Knollenertrag und darüber hinaus einen optimalen Proteingehalt verbürgt, ohne die Qualität und die Haltbarkeit zu beeinträchtigen. Wie in vielen andern Fragen der landwirtschaftlichen Produktion muß hier der Entscheid im Einzelfall dem Betriebsleiter überlassen bleiben, der auf Grund seiner allgemeinen Kenntnisse und der auf seinem Boden gemachten eigenen Erfahrungen handelt.

Das Kohlehydrat-Stickstoff-Verhältnis ist schließlich auch in der *Zuckerrübe* von Bedeutung. Man strebt auch hier eine rasche und üppige Entwicklung des Assimilationsapparates an, was eine harmonische Nährstoffversorgung unter Einschluß beträchtlicher Mengen leichtlöslicher Stickstoffdünger voraussetzt. Die fertig ausgebildete Rübe soll aber möglichst wenig «schädlichen Stickstoff», der vor allem den Stickstoff der Aminosäuren umfaßt, enthalten, da dieser im Fabrikationsprozeß das Auskristallisieren des Zuckers erschwert. Der Pflanzler hat durch richtige Auswahl der Stickstoffdünger und ihre rechtzeitige Anwendung dahin zu wirken, daß der Zuckerrübe in der zweiten Hälfte der Vegetationszeit nur noch verhältnismäßig geringe Mengen aufnehmbarer N-Verbindungen zur Verfügung stehen.

Züchtungsarbeit und Kulturmaßnahmen ermöglichen gewisse Verschiebungen in der Zusammensetzung der Ernteprodukte. Der bewußten Einwirkung sind aber Grenzen gesetzt, die zum Teil wirtschaftlich bedingt sind, teilweise mit der Konstitution der Pflanze und den wechselnden, vielfach nicht vorauszu sehenden äußeren Einflüssen (Jahreswitterung, Ausmaß der Nährstoffmobilisierung im Boden) zusammenhängen. Noch weiter entfernt liegen die Möglichkeiten für die Beeinflussung der feineren qualitativen Beschaffenheit der pflanzlichen Erzeugnisse, etwa des Gehaltes an Vitaminen oder der Bausteinzusammensetzung der Eiweißstoffe. Zwar sind auch in dieser Richtung Vorarbeiten im Gange, heute vor allem in amerikanischen Versuchsstationen. Sobald Methoden bestehen, welche die serienmäßige Prüfung einer großen Zahl von Stämmen aus Kreuzungsnachkommen-

schaften gestatten, ist die Berücksichtigung solcher neuer Gesichtspunkte bei der Sortenzüchtung im Prinzip möglich. Es ist aber zu beachten, daß jede neue Anforderung, die ins Zuchtprogramm aufgenommen wird, die Chancen herabsetzt, den idealen Kombinationstyp als Träger aller gewünschten Eigenschaften in absehbarer Zeit zu finden.

Der Reservestoffhaushalt in Beziehung zur Keimung und zur Entwicklung der jungen Pflanze

Die Knospen vegetativer Vermehrungsorgane und die Samen vieler Pflanzenarten sind während bestimmter Perioden trotz günstiger Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnisse im Austreiben gehemmt oder sie keimen nur sehr zögernd oder unter eng umgrenzten Außenbedingungen. Verschiedene Autoren bringen diese Erscheinung mit dem Zustand der Reservestoffe in Zusammenhang; sie betrachten die Keimruhe als eine Folge der mangelnden Versorgung mit löslichen Bau- und Betriebsstoffen¹. Die Untersuchungen, die wir zum Studium dieser Fragen an den Samen von *Pinus Strobus* und mit frisch geerntetem Weizen durchführten, ergaben kurz folgendes²: Weymouthskiefernnsamen mit ausgesprochenen Keimungshemmungen enthalten nicht weniger Zucker und Amino stickstoff als Samen derselben Probe, deren Keimungsbereitschaft durch geeignete Außenbedingungen (tiefe Temperaturen) stark gefördert worden ist. Die kühl behandelten Samen zeichneten sich auch nicht durch höhere Aktivität der proteolytischen Enzyme aus. Zu ähnlichen Ergebnissen führten die Untersuchungen beim Weizen, der unmittelbar nach der Reife bei Zimmertemperatur nur zögernd keimt, durch niedrige Temperaturen aber zum raschen Keimen angeregt wird. Frischgeerntete, bei 5° C eingequollene Weizenkörner wiesen weder im Embryo noch im Gesamtkorn eine höhere proteolytische Aktivität auf als warm eingequollene, in der Folge nur sporadisch keimende Körner. Ebenso wenig brachte die trockene Lagerung, welche die Keimungsbereitschaft des frischgeernteten Saatgutes sukzessive verbessert, eine Erhöhung der Proteinaseaktivität oder des Zuckergehaltes mit sich.

¹ H. MÜLLER-THURGAU, Landw. Jb. 14, 851-907 (1885). – JONES, Bot. Gaz. 69, 127-152 (1920). – PACK, Bot. Gaz. 72, 139-150 (1921). – O. H. DAVIS, Bot. Gaz. 84, 225-263 (1927). – MÜLLER-THURGAU und SCHNEIDER-ORELLI rücken in einer spätern Arbeit über die Wirkung des Warmwasserbades auf ruhende Knospen von *Convallaria majalis* die Stoffwechselvorgänge, die sich unter anderem im vermehrten Löslichwerden der Baustoffe zeigen, ebenfalls in den Vordergrund. (H. MÜLLER-THURGAU und O. SCHNEIDER-ORELLI, Flora 101, 309-373 [1910]; 104, 387-446 [1912].) Die beiden Autoren legen sich aber nicht auf diese Hypothese fest, sondern lassen auch die Möglichkeit offen, daß die durch das Warmbad bewirkte, an einer vorübergehenden starken Atmungssteigerung erkennbare Reizwirkung den Anstoß zum Wachstum geben könnte.

² R. KOBLET, Ber. schweiz. bot. Ges. 41, 199-283 (1932); C. r. Ass. int. d'Essais de Semences 228-253 (1937); Ber. schweiz. bot. Ges. 53A, 369-394 (1943).

Es konnte also bei den in die Untersuchungen einbezogenen Pflanzenarten *keine kausale Beziehung zwischen der Keimungsbereitschaft der Samen und den die Reservestoffe betreffenden stofflichen und enzymatischen Veränderungen* nachgewiesen werden. Die im Embryo liegenden, nicht unbedeutenden Reserven an Zucker, an löslichen Stickstoffverbindungen – und auch an bestimmten Vitaminen und Mineralstoffen – genügen offenbar für die ersten Bedürfnisse des wachsenden Keimlings vollauf. Ist die Keimung einmal eingeleitet, so setzt der enzymatische Abbau der hochmolekularen Reservestoffe in den Speicherorganen unverzüglich ein; das Konzentrationsgefälle zwischen diesen und den Orten raschen Verbrauchs im wachsenden Keimling trägt seinerseits zur raschen Ableitung der Spaltprodukte und zur beschleunigten Mobilisierung der erforderlichen Bau- und Betriebsstoffe bei. Über die Ursachen der Keimungshemmungen und die Art und Weise, wie bestimmte äußere Einwirkungen (z. B. tiefe Temperaturen, trockene Lagerung, Warmbad) zur Aufhebung der Ruheperiode führen, vermögen die Untersuchungen über die Umwandlung der Reservestoffe keine nähere Aufklärung zu bringen. Auf- und Abbau der hochmolekularen Speicherstoffe sind, ungeachtet ihrer großen Bedeutung für die Ernährung der jungen Keimpflanze, am Mechanismus der Keimruhe und an den die Keimung einleitenden primären Vorgängen offensichtlich nicht näher beteiligt.

Es stellt sich noch die Frage, ob die Form der Reservestoffe, bzw. der Grad der Bereitschaft zur unmittelbaren Verwendung, die Weiterentwicklung der jungen Pflanze zu beeinflussen vermag. Man hat vor allem bei der Kartoffel nach einem solchen Zusammenhang gesucht. Bei dieser Kulturpflanze ist der Anbauwert der Saatknohle, unabhängig vom vererbten Sortenwert, überaus starken Schwankungen unterworfen, welche zum Teil die Folgen des Befalls mit Viruskrankheiten sind, teilweise aber auf andern Ursachen beruhen. Es ist versucht worden, die unterschiedliche Entwicklungsfreudigkeit, welche auch bei völlig gesundem Saatgut und bei günstigsten Wachstumsbedingungen beobachtet werden kann, mit den stickstoffhaltigen Reservestoffen in Beziehung zu bringen, und zwar sollte ein hoher Gehalt der Saatknohle an löslichen Stickstoffverbindungen ein rasches Keimen und eine freudige Entwicklung der jungen Pflanze bedingen¹. Von andern Autoren ist die Anschauung vertreten worden, daß ein geringer Aminosäurenanteil während der Winterruhe, gefolgt von einem Anstieg gegen die Pflanzzeit hin, charakteristisch für Saatknohlen von hohem Pflanzgutwert sei². Unsere Erntezeitversuche, auf die wir bereits in anderem Zusammenhang hingewiesen haben, ergaben keine Bestätigung

dieser Hypothesen. Diese Ergebnisse sollen am Beispiel der Sorte Afla, Anbau Reckenholz 1945, kurz erörtert werden (Fig. 7).

Das Saatgut der zweiten Ernte (28. Juli) ergab im vorliegenden Fall eindeutig den wachstumsfreudigsten Nachbau; es lieferte denn auch einen höheren Ertrag als das früher oder später geerntete Ausgangsmaterial. Die triebkräftigsten Saatknohlen stachen aber nicht

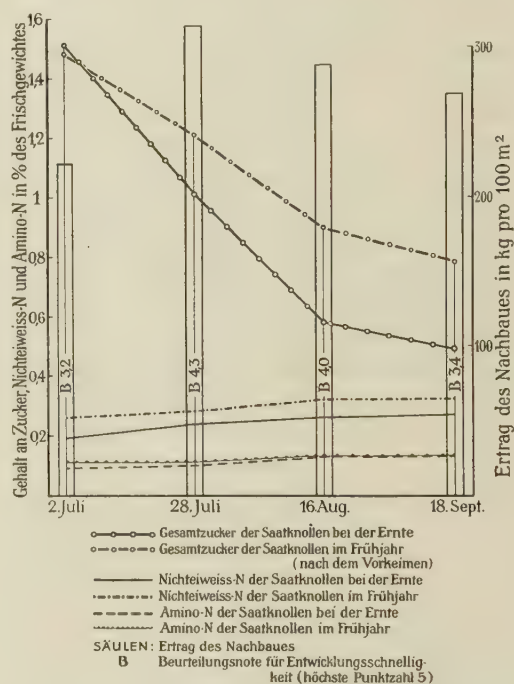


Fig. 7. Nichtweißstickstoff-, Aminostickstoff- und Zuckergehalt von Kartoffelsaatgut verschiedener Erntezeit in Beziehung zur Entwicklung des Nachbaues.

Sorte Afla, angebaut 1945 im Versuchsgut Reckenholz.

durch einen besonders hohen Gehalt an Nichtweiß- bzw. an Amino-N hervor. Es bestehen auch keine Anzeichen dafür, daß in den Kartoffeln der zweiten Ernte nach Abschluß der Winterlagerung eine raschere Mobilisierung des Reserveeiweißes stattfand. Beiläufig sei erwähnt, daß zwischen der Entwicklungsschnelligkeit und dem Zuckergehalt der Saatknohle ebenfalls keine Parallelität festgestellt werden konnte.

Die Ergebnisse der beschriebenen und einer Reihe weiterer Versuche, auf welche hier raumeshalber nicht näher eingetreten werden kann, deuten darauf hin, daß die Ursachen für die *ungleiche Triebkraft* der Saatkartoffeln *außerhalb des Reservestoffwechsels* gesucht werden müssen. In welcher Weise sich die während der Entwicklung herrschenden Außenbedingungen und die Einflüsse bei der Ernte und der Lagerung in den Knospen und gegebenenfalls in den übrigen Geweben der Vermehrungsorgane ausprägen und wie als Resultante dieser Einwirkungen die wechselnde Entwicklungsfreudigkeit der gebildeten Pflanze zustande kommt, entzieht sich einstweilen unserer Kenntnis.

¹ G. LINDNER, Dtsch. landw. Presse 53, 539–540, 553–554, 564–565 (1926).

² F. KOTTMEIER, Diss. Halle 1927. – K. KRÜGER, Diss. Halle 1927. Vgl. auch E. KLAPP, Pflanzenbau 10, 161 (1933).

Die Form der Reservestoffe und ihre Mobilisierung in den Speichergeweben scheinen in dieser Hinsicht ohne größere Bedeutung zu sein.

Trotzdem behalten natürlich die Reservestoffe ihre große Wichtigkeit für die *Sicherung* der Jugendentwicklung der Pflanze, die im Erdreich Fuß fassen soll. Ein reichlich beschicktes Nährreservoir gibt der Jungpflanze im Falle ungünstiger klimatischer und Bodenverhältnisse ohne Zweifel ein großes Maß von Sicherheit. Der fortschrittliche Bauer verwendet mit Recht alle Sorgfalt auf die Sortierung des Saatgutes, damit nur Samen mit wohlausgebildetem Nährgewebe der Ackererde anvertraut werden. Nicht ohne Grund ziehen unsere Landwirte, welche bei stark wechselnder Witterung Böden unterschiedlicher Güte bebauen, nicht zu kleine Pflanzkartoffeln vor, obschon ihnen ebenso gut wie den ausländischen Kollegen bekannt ist, daß kleine Saatkollen bei günstigsten Anbauverhältnissen ebenso kräftige Pflanzen liefern. Ein großer und voller Reservestoffbehälter bedeutet also für kritische Zeiten Sicherheit; Keimungsbeginn, Entwicklungsfreudigkeit und Wachstumsverlauf werden aber vor allem durch Eigenschaften der wachsenden Organe bestimmt, deren Natur schwieriger zu erfassen ist als die bei der Bildung, der Einlagerung und der Mobilisierung der Reservestoffe sich abspielenden Vorgänge.

Summary

Referring to previous papers and unpublished work on the chemical changes in the growing and ripening wheat grain and the potato tuber, some main features of the formation of reserve material in crop plants are outlined.

The course of carbohydrate storage in cereals is characterized by the temporary accumulation of fructosans in the young caryopse, the sugar deposits in the embryo, and the preponderance of starch in the ripe grain. This diversity of storage products in the different parts of the grain explains the somewhat irregular changes in the content of soluble carbohydrates during the growing process. The development of the potato tuber is followed by a gradual decrease of reducing and total sugars.

The non-protein nitrogen fractions which include the amino acids ready for protein synthesis and the residual mobile nitrogen are present in considerable amounts in the rapidly growing wheat grain. In the endosperm of the ripe grain only small amounts of amino- and amide-nitrogen are left, the embryo, however, contains a con-

siderable reserve of soluble nitrogen in the form of asparagine. The properties of the prevalent proteins of the wheat endosperm, the gluten proteins, depend largely on hereditary factors. In view of the technique of breadmaking gluten quality requires special attention in breeding work.

A review of the literature reveals the fact that the wheat plant—as any other green plant—deals in a very economic way with the absorbed and assimilated nitrogenous material. Thus about two thirds of the nitrogen of the ripe wheat grain are found to originate from compounds mobilized in the senescent leaves, stems and glumes during the development of the kernel. As a consequence of this translocation the percentage of total nitrogen in the majority of the experiments is seen to increase towards the end of the ripening process. The same holds true for the potato tuber. In this organ, up to harvest time more than 50 p. c. of the nitrogen compounds belong to the non-protein fractions.

The quality of crops depends to a considerable extent on the relation between carbohydrate and nitrogen compounds. The protein content of cereal kernels and potato tubers is influenced by varietal characters. The external conditions are, however, much more decisive of the amounts of protein and starch present in the harvested products. The climatic conditions affecting above all the development of the vegetative organs and carbohydrate production, are of major importance for size and chemical composition of the kernels. A considerable influence may be exerted also by the nitrogen supply available prior to and during the period of grain development. The effect of varying amounts of nitrogenous fertilizers on the composition and quality of the potato tuber is largely modified by climatic and soil conditions. Climatic and economic factors limit the possibilities for modifying the chemical composition of the yield by breeding work and crop producing methods.

The question whether carbohydrate or nitrogen metabolism might play a part in the inhibited germination of certain seeds is considered in view of the author's work on white pine and freshly harvested wheat seeds. No causal relation could be found between the supply of available sugars and simple forms of nitrogen and the proteolytic activity on the one hand and the after-ripening process and the initiation of germination on the other. Similar negative results were obtained with regard to the presumed influence of available non-protein nitrogen in seed tubers on the vigour of the arising potato plants. Notwithstanding the importance of reserve material in securing the nutrition of the young plant, transformations of stored carbohydrates and nitrogen compounds previous to sprouting do not seem to be involved directly in the initiation of germination and the processes determining the vigour of the resulting plant.

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. — Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. — Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. — The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Röntgenographische und mikroskopisch-kristallographische Untersuchungen an Harnsteinen

An einer Serie von 32 Harnsteinen wurden auf röntgenographischem sowie mikroskopisch-kristallographischem Wege die in den Harnsteinen anwesenden Kristallarten bestimmt. Dies war in 29 Fällen eindeutig möglich, und zwar erwiesen sich 25 Steine als monomineralische Gebilde, davon zwei als reine *Hydroxylapatit*steine, vier als reine *Whewellit*steine (Steine aus Ca-Oxalat-Monohydrat), ebenfalls vier als reine *Struvit*steine (Steine aus dem Doppelphosphat $\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) und endlich 15 Steine als reine *Harnsäure*konkremente. 4 Harnsteine zeigten dagegen einen heterogenen Aufbau, und zwar durchwegs aus zwei verschiedenen Kristallarten: so in einem Fall ein Kern aus Hydroxylapatit, umgeben von einer Außenhülle aus Brushit ($\text{CaH}(\text{PO}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), in einem andern dagegen die Hauptmasse des Steins aus Whewellit, und nur in den Randpartien in diesen eingelagert Kristalle aus Ca-Oxalat-Trihydrat, in zwei andern eigentliche Gemenge, einmal von Hydroxylapatit und Whewellit, sodann von Whewellit und Ca-Oxalat-Trihydrat. Entgegen der allgemein herrschenden Auffassung über den Aufbau der Harnsteine haben wir im Rahmen des bisher Untersuchten *keine* Steine aus $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, aus $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaH}(\text{PO}_4)$, $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ sowenig wie Steine aus Zystin oder Xanthin oder solche aus irgendwelchen Uraten gefunden. Es ist dies um so bemerkenswerter, als Harnsteine speziell aus $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, aber auch solche aus Uraten, insbesondere aus primärem Na- bzw. (NH_4) -Urat, allgemein als häufig erscheinende Bildungen gelten. Gestützt auf unsere bisherigen Befunde möchten wir einzig Hydroxylapatit, Whewellit, Struvit und Harnsäure als *häufig* vorkommende Bestandteile von Harnsteinen ansprechen, alle andern erwähnten Kristallarten, darunter auch Brushit, zu den seltenen Harnsteinbildnern rechnen, insofern sie als solche überhaupt auftreten. Weitere Untersuchungen an Harnsteinen, dann auch an Harnsedimenten, wie sie von uns aus bereits im Gange sind, sollen hierüber weitere Klarheit schaffen.

E. BRANDENBERGER, FR. DE QUERVAIN, H. R. SCHINZ

Mineralogisches Institut der ETH. und Röntgeninstitut der Universität Zürich, den 5. Februar 1947.

Summary

In a series of 32 urinary calculi, examined with X-rays and microscope, 2 were found to consist of hydroxylapatite, 4 of whewellite, 4 of struvite and 15 of uric acid. 4 stones contained two minerals: apatite + brushite, apatite + whewellite and both hydrates of Ca-oxalate.

Cristallisation de l' α -amylase de pancréas

L' α -amylase de pancréas de porc purifiée comme décrit précédemment^{1,2} a été cristallisée de la façon suivante: le produit obtenu par la dernière précipitation

¹ Exper. 2, 362 (1946).

² Helv. chim. acta 30, 64 (1947).

acétonique (stade VIII) est dissous dans très peu d'eau et la solution contenant de 4 à 5 % de protéines est laissée à 3° C sur une secoueuse lente. Après 48 heures 60 % de la substance active se trouvent sous forme cristalline, 70 à 80 % après 6 jours.

Recristallisation: Les cristaux lavés rapidement plusieurs fois à l'eau froide sont suspendus dans de l'eau, la suspension est ajustée à p_H 8,5 par NH_4OH 0,1 N et placée sur une secoueuse à 3° C. Après 6 heures la solution est centrifugée et la liqueur décantée, contenant de 3 à 5 % de protéines, est portée à p_H 6,4 par CH_3COOH 0,1 N. Après 48 heures elle fournit une quantité considérable de cristaux.

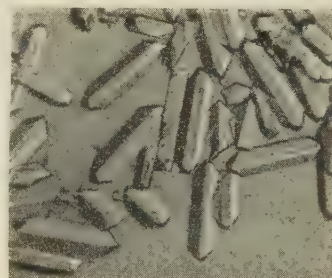


Fig. 1. α -amylase cristallisée $\times 150$.

Le tableau suivant montre l'activité des cristaux et de leurs eaux-mères lors de trois cristallisations consécutives:

Activité* des cristaux	Activité* des eaux-mères
1 ^{re} cristallisation $3,8 \cdot 10^3$	1 ^{res} eaux-mères $2,1 \cdot 10^3$
2 ^e cristallisation $4,0 \cdot 10^3$	2 ^{es} eaux-mères $3,5 \cdot 10^3$
3 ^e cristallisation $4,0 \cdot 10^3$	3 ^{es} eaux-mères $4,0 \cdot 10^3$

* Activité exprimée en mg de maltose par mg de N (KJELDAHL).

Les cristaux d' α -amylase peuvent donc être considérés comme purs.

La solubilité des cristaux n'est que peu influencée par les sels suivants: NaCl , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgCl_2 , phosphate de Na et K et glycérphosphate de Na en concentration M/30 et à p_H 6,9. Dans l'eau pure ou en présence de ces sels la solubilité de l' α -amylase cristallisée se trouve être: à 2° C entre 0,2 et 0,3 %, à 25° C entre 0,7 et 1,1 %.

Ce travail a été encouragé par des crédits ouverts par la Confédération en vue de créer des possibilités de travail.

KURT H. MEYER, ED. H. FISCHER et P. BERNFELD

Laboratoires de chimie inorganique et organique de l'Université de Genève, le 24 décembre 1946.

Summary

The crystallization and recrystallization of pancreas α -amylase are described.

The Bromination of saturated 3-Ketosteroids with N-Bromo-Imides

In recent issues of this journal, reports have appeared on the reaction of unsaturated ketones with N-bromosuccinimide. BUU-HOI¹ reported that in aliphatic ketones (mesityl oxide type), the bromine entered the α -position, whereas MEYSTRE and WETTSTEIN² found that in Δ^4 -3-ketosteroids (e. g. testosterone or progesterone) bromination occurred preferentially in the allyl position. As far as we are aware, only two publications have appeared on the bromination of saturated ketones with N-bromo-imides. WOHL³ brominated acetoacetic ester and SCHMID and KARRER⁴ reported the successful bromination of cyclohexanone and of a ketopelargonic acid derivative.

We were interested in studying the bromination of saturated 3-ketosteroids with these reagents because (a) if successful, it would afford a means of brominating without the simultaneous liberation of hydrogen bromide which may cause subsequent rearrangements, and (b) to determine whether the conventional rules⁵ set forward for the reaction with bromine (substitution at C₂ in members of the *allo* and at C₄ in those of the *normal* series) would hold also for this type of reagent.

It was found that by refluxing equimolar quantities of steroid ketone and N-bromosuccinimide or N-bromophthalimide in carbon tetrachloride solution in strong light⁶, reaction was complete after one to two minutes as evidenced by sudden decolorization and quantitative recovery of the halogen-free imide. Evaporation of the filtrate to dryness *in vacuo* and recrystallization from a suitable solvent yielded the corresponding monobrominated steroid ketone, which in each case was found to be identical with the corresponding sample prepared by the conventional bromine-acetic acid method. The yields obtained by either method are comparable. In the absence of light, the reflux time had to be extended to about one-half hour to obtain similar results. Cholestanone-3, dihydrotestosterone hexahydrobenzoate, and methyl 3-ketoalloetiocholanate gave the corresponding 2-bromo derivatives whereas coprostanone-3 and methyl 3-keto-12-hydroxycholanate led to the respective 4-bromo compounds⁷. The above results indicate that bromination of saturated 3-ketosteroids by this method is feasible and that the substitution takes place at the same carbon atom and in the same stereochemical position as found for brominations in acetic acid⁵.

Furthermore, it was of interest to us to determine whether additional bromination of the bromoketones could be accomplished with these reagents. Refluxing

of 2-bromocholestanone with a slight excess over the equimolar amount of N-bromosuccinimide in carbon tetrachloride solution on exposure to strong light for one minute gave 51% of crude 2,2-dibromocholestanone. The purified product gave no depression in m.p. on admixture with an authentic sample¹. It is interesting to note that only starting material could be recovered when the same reaction was carried out in the absence of strong light, notwithstanding the fact that the reaction time was prolonged to one and one-half hours. This is in contrast to the above-mentioned monobromination of cholestanone, which was essentially complete after one-half hour in the dark.

CARL DJERASSI and CAESAR R. SCHOLZ

Research Department, Division of Chemistry, Ciba Pharmaceutical Products, Inc., Summit, New Jersey, U.S.A., January 6, 1947.

Zusammenfassung

Die Bromierung von gesättigten 3-Keto-steroiden mit N-Brom-succinimid oder N-Brom-phthalimid liefert die 2-Brom-3-keto-steroiden bei Verbindungen, die der *allo*-Reihe angehören, und die 4-Brom-3-keto-steroiden bei Vertretern der *normal*-Reihe. Die weitere Bromierung eines 2-Brom-3-ketons zum 2,2-Dibrom-3-keton ist möglich.

¹ 2,2-Dibromocholestanone-3, m. p. 145–147° C, $[\alpha]_D^{22} = +104^0$ (chloroform) was obtained by the recently described method (WILDS and DJERASSI, J. amer. chem. Soc. 68, 2125, footnote 22a (1946). Its structure has been proven by conversion to Δ^1 -2-bromocholestanone-3, m. p. 91.5–92.5° C, $[\alpha]_D^{24} = +37.4^0$ (chloroform), max. at 255.5 m μ (log Σ = 3.93 in ethanol). The details will appear in a subsequent publication from this laboratory.

Action de l'eau oxygénée sur un anaérobie strict

Au cours de leurs travaux sur l'action toxique de l'oxygène, ELLIOT et LIBET¹, STADIE², DICKENS³, MANN et QUASTEL⁴ ont montré que cette action s'expliquait par l'empoisonnement de certaines diastases. Nous avons de notre côté constaté que:

^{1°} Lorsque l'on ajoute de faibles quantités d'eau oxygénée à une suspension de *Cl. saccharobutyricum* dans un tampon de phosphate renfermant du glucose, en atmosphère d'azote, on constate un arrêt de la production d'H₂ qui reprend, après un temps de latence, avec une vitesse égale à celle du témoin.

^{2°} Pour des quantités plus fortes d'eau oxygénée, le temps de latence augmente et la reprise de la production d'H₂ se fait à une vitesse plus faible que celle du témoin.

^{3°} Enfin à partir d'une certaine concentration en eau oxygénée, l'arrêt de la production d'H₂ est définitif.

^{4°} On a donc une concentration provoquant un arrêt réversible et une concentration provoquant un arrêt irréversible. Ceci est à rapprocher des anciennes constatations de QUASTEL et STEPHENSON⁵ sur l'action de l'eau oxygénée dans la croissance de *Cl. sporogenes*.

^{5°} Les quantités d'eau oxygénée nécessaires pour produire le phénomène sont fonction du poids des bac-

¹ BUU-HOI, Exper. 2, 310 (1946).

² MEYSTRE and WETTSTEIN, Exper. 2, 408 (1946).

³ WOHL, Ber. 52, 51 (1919). – WOHL and JASCHINOWSKI, ib. 54, 476 (1921).

⁴ SCHMID and KARRER, Helv. chim. acta 29, 573 (1946).

⁵ Cf.: BUTENANDT and WOLFF, Ber. 68, 2091 (1935).

⁶ Cf.: MIESCHER and co-workers, Helv. chim. acta 28, 1252, 1497 (1945); ib. 29, 33, 627 (1946).

⁷ In the latter case the crude bromination product, which was difficult to purify, was dehydrobrominated with pyridine to give methyl Δ^4 -3-keto-12-hydroxycholanate, m. p. 145–147.5° C, $[\alpha]_D^{23} = +80.3^0$ (acetone), max. at 242 m μ (log Σ = 4.28 in ethanol), in ca. 30% overall yield. RIEGEL and MCINTOSH, J. amer. chem. Soc. 66, 1099 (1944) obtained this compound in 35% yield, m. p. 144–145° C by the conventional bromination method followed by treatment with pyridine. BURCKHARD and REICHSTEIN, Helv. chim. acta 25, 821 (1942) reported m. p. 150–152° C, $[\alpha]_D^{17} = +80.9^0$ (acetone).

¹ ELLIOT and LIBET, J. biol. Chem. 143, 227 (1942).

² STADIE, RIGGS and HANGAARD, Amer. J. med. Sci. 207, 84 (1944).

³ DICKENS, Bioch. J. 40, 145 et 171 (1946).

⁴ MANN et QUASTEL, Bioch. J. 40, 139 (1946).

⁵ QUASTEL et STEPHENSON, Bioch. J. 20, 1125 (1926).

téries. Mais les résultats sont cohérents. Pour 1 mg de bactéries (poids sec) la limite de réversibilité complète est atteinte avec 6 γ d' H_2O_2 , celle de l'irréversibilité avec 11 à 13 γ dans un volume de 2 cm^3 .

6° Ces chiffres ne correspondent pas aux quantités maximum d'eau oxygénée que peuvent fixer les bactéries. Ces quantités sont variables: 80 à 180 γ par mg (poids sec) de bactéries vivantes, 60 à 140 γ de bactéries tuées par la chaleur.

7° L'eau oxygénée semble donc agir d'abord sur une substance X responsable du dégagement d' H_2 à partir du glucose ou de ses produits de dégradation, suivant un mécanisme tel que la fixation d'un équivalent d'oxygène donne une combinaison réversible, celle de deux une combinaison irréversible. Peut-être s'agit-il de la diastase de LIPMANN, qui libère aux dépens de l'acide pyruvique de l' H_2 et du CO_2 . On constate en effet après addition d'eau oxygénée, lorsque le phénomène est réversible, une diminution de la vitesse de production de CO_2 , suivi au bout d'un certain temps, d'une reprise à une valeur égale à celle du témoin.

Ceci concorde avec la suggestion de MANN et QUASTEL¹ qui pensent que dans le cerveau, la pyruvate oxydase, en tant que thiol-enzyme est le facteur qui est empoisonné par de hautes tensions d'oxygène ou par l'eau oxygénée.

E. AUBEL, A. J. ROSENBERG et J. SZULMAJSTER

Institut de biologie physico-chimique, Paris, le 15 janvier 1947.

Summary

A quantitative study on the action of H_2O_2 upon *Cl. saccharobutyricum* shows that the primary action is produced upon a first substance X, very likely an enzyme, following a mechanism such as one equivalent of oxygen gives a reversible combination, and two equivalents an irreversible combination.

¹ MANN et QUASTEL, *Bioch. J.* 40, 139 (1946).

Hemmungswirkungen verschiedener Indophenole auf die Wasserstoff- peroxydzerersetzung durch Blutkatalase

Schon im Jahre 1928 wurde von ALEXEJEW und RUSSINOWA¹ gezeigt, daß verschiedene Wasserstoffakzeptoren, z. B. Methylenblau, α -Dinitrophenol und Chinon, die Aktivität der Blutkatalase zu hemmen imstande sind. Wir haben die Angaben dieser Autoren nachgeprüft und konnten sie weitgehendst bestätigen. In einer früheren Arbeit² haben wir dann eine Anzahl verschieden substituierter Chinone auf ihre Hemmwirkung gegenüber der Blutkatalase untersucht und konnten dabei feststellen, daß bei sonst ähnlicher Konstitution das Oxydations-Reduktions-Potential dieser Stoffe einen Einfluß auf die Stärke der Hemmung besitzt. Allerdings konnten wir keine völlige Proportionalität nachweisen; es müssen also auch andere Faktoren bestimmend wirken.

Wir haben nunmehr eine Anzahl verschiedener Indophenole, die wir für einen anderen Zweck dargestellt hatten, auf ihre Hemmwirkung auf die Aktivität der

Katalase untersucht. Bei der nahen Verwandtschaft der Indophenole mit den Chinonen war ein Hemmeffekt von vornherein zu erwarten und wir konnten einen solchen auch nachweisen. Die gefundenen Hemmwirkungen waren in vielen Fällen sehr beträchtlich und überstiegen bei einigen Indophenolen die stärksten der bei den Chinonen gefundenen Hemmwerte. Eine Abhängigkeit vom Oxydations-Reduktions-Potential konnte nicht festgestellt werden; allerdings ist diese Größe nicht bei allen untersuchten Stoffen bekannt.

Bei diesen Messungen wurde die gleiche Methodik und ein gleichartiges Blutkatalasepräparat wie in der oben zitierten Arbeit¹ verwandt; die prozentuellen Hemmungswerte sind mit einer Fehlergrenze von höchstens $\pm 2\%$ reproduzierbar. In der Tabelle geben wir die erhaltenen Werte nur für eine einzige Konzentration an; zum Vergleich ist auch der entsprechende Hemmungswert eines der stärksten wirksamen Chinone (*p*-Benzochinon) bei derselben Konzentration angeführt.

Tabelle I

Hemmung der Aktivität von Blutkatalase durch verschiedene Indophenole in 10^{-4} molarer Konzentration im Versuchsansatz ($p_{\text{H}} = 7$).

Substanz	Prozentuelle Hemmung
Phenol-indophenol	25
Phenol-indokresol	42
Phenol-indothymol	19
2-Chlorphenol-indophenol	20
2,6-Dichlorphenol-indophenol	3
2,6-Dibromphenol-indophenol	18
2,6-Dichlorphenol-indokresol	12
2,6-Dibromphenol-indokresol	7
2,6-Dichlorphenol-indogajakol	22
2,6-Dibromphenol-indogajakol	20
2,6-Dichlorphenol-3'-bromindophenol	25
2,6-Dibromphenol-3'-bromindophenol	32
2,6-Dichlorphenol-indothymol	0
2,6-Dibromphenol-indothymol	5
2,6-Dichlorphenol-indonaphthol	12
2,6-Dibromphenol-indonaphthol	15
<i>p</i> -Benzochinon	24

Es scheint nicht möglich zu sein, die durch Indophenole oder auch durch Chinone bewirkte Hemmung durch Zugabe von Reduktionsmitteln rückgängig zu machen. Hierbei muß allerdings bemerkt werden, daß Reduktionsmittel ebenfalls imstande sind, eine beträchtliche Hemmwirkung auf die Katalaseaktivität auszuüben. So wurde unser Blutkatalasepräparat von Natriumhydrosulfit in 10^{-4} molarer Konzentration in seiner Wirkung um 20% gehemmt. Auch organische Wasserstoffdonatoren zeigen eine Hemmwirkung; so hemmte Hydrochinon in 10^{-4} molarer Konzentration die Blutkatalase zu 31%; SEIDE² berichtet über größenordnungsmäßig entsprechende Hemmungen von kristallisierter Leberkatalase durch Phenylhydroxylamin, Aminophenole und ähnliche Substanzen. Vielleicht lassen sich auch die in der älteren Literatur beschriebenen Katalasehemmungen durch Ferri-, Cupro- und Mangosalze als Oxydations- bzw. Reduktionswirkungen deuten.

¹ A. ALEXEJEW und K. RUSSINOWA, *Bull. Inst. Rech. biol. Perm.* 6, 425 (1928).

² O. HOFFMANN-OSTENHOF und E. BIACH, *Mh. Chem.* (im Druck).

¹ O. HOFFMANN-OSTENHOF und E. BIACH, *Mh. Chem.* (im Druck).

² G. SEIDE, *Biochem. Z.* 308, 175 (1941).

Die Abhängigkeit der durch Indophenole bewirkten Hemmung von der Wasserstoffionenkonzentration ist ähnlich wie bei den Chinonen. In beiden Fällen steigt die Hemmwirkung mit sinkendem p_H beträchtlich an, erreicht etwa bei $p_H = 4$ ein Maximum und fällt dann wieder leicht ab.

Eine theoretische Deutung der Hemmung der Katalaseaktivität durch Oxydations- und Reduktionsmittel soll in der folgenden Mitteilung versucht werden.

OTTO HOFFMANN-OSTENHOF,
ELISABETH BIACH und SEPP GIERER

I. Chemisches Laboratorium der Universität Wien,
den 23. Dezember 1946.

Summary

Some indophenol derivatives inhibit strongly the activity of blood catalase. These effects were investigated quantitatively and compared with similar effects due to other oxidizing and reducing agents.

Die Beeinflussung der Mitose durch Urethan

Das durch englische Autoren (PATERSON, HADDOW, THOMAS und WATKINSON) 1946 in die Therapie der Leukämien eingeführte Urethan (Äthylcarbaminsäureester = $\text{NH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) wurde experimentell auf die Beeinflussung der Mitose geprüft. Als Versuchsobjekt dienten Wurzelmeristeme von Seitenwurzeln erster Ordnung der Ackerbohne *Vicia Faba* L. und Hauptwurzeln von *Allium Cepa* L. Verschieden stark konzentrierte wässrige Lösungen wirkten verschieden lang auf die Wurzeln ein. Folgende Resultate konnten festgestellt werden:

1. 3%ige und stärkere Lösungen bedingen bei einstündiger Einwirkung toxische Veränderungen der Chromosomen (Chromosomenpyknose im Sinne von Verklebungen, Verklumpungen und Brückenbildungen in der Anaphase).

2. 1%ige und schwächere Konzentrationen beeinflussen bei 1–24stündiger Wirkungsdauer die Mitose außer einer geringen Ratenabnahme nicht.

3. Eine 2%ige Urethanlösung verursacht nach mehrstündiger Einwirkung (untere Grenzdauer 6–8 Stunden, obere Grenzdauer 16–20 Stunden) eine unseres Wissens bis jetzt noch nicht beschriebene Kürzung der Chromosomen in ihrer Längsachse. Der Breitendurchmesser des einzelnen Chromosoms nimmt etwas zu.

Zu diesem Zeitpunkt können in bezug auf die Stadien der Mitose fast ausschließlich Metaphasen beobachtet werden. Bei genügend langem Stopp der Metaphase kann man auch einzelne Kernrekonstruktionen aus der Metaphase feststellen. Die Mitoserate ist stark herabgesetzt. Werden die Wurzeln wiederum in normales Milieu gebracht, so ist die Verkürzung nach 24 Stunden nicht mehr vorhanden. Auch das Mitosenbild in bezug auf die einzelnen Stadien ist wieder normalisiert. Aus einer solchen Veränderung im Chromosomenlängsdurchmesser Schlüsse auf die Chromosomenstruktur (Spiralbau) zu ziehen, sind noch verfrüht.

Die Ursache der Chromosomenverkürzung ist bis jetzt nicht mit Sicherheit abgeklärt. Sie kommt wahrscheinlich nicht durch chemische, sondern durch physikalische Kräfte zustande. Für das rasche Eindringen durch die

Zellmembran, für die Anreicherung in der Chromosomenmatrix und auch in lipoidhaltigen Plasmabestandteilen (Chondriosomen, Fettgranula) ist die lipophile Gruppe der anfangs erwähnten Verbindung verantwortlich. Ob die Verkürzung durch die dem Urethan eigene, gegenüber Wasser stark verminderte Oberflächenspannung bedingt sein kann, harret noch weiterer Abklärung.

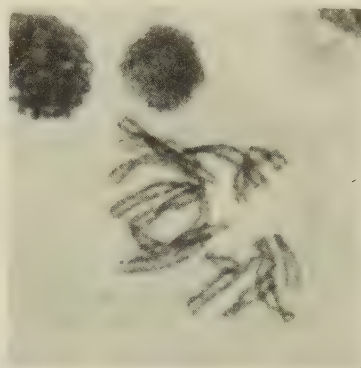
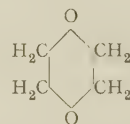


Fig. 1. *Vicia Faba* L. Metaphase normal. Nuklealreaktion nach FEULGEN. Mikrophoto, Vergrößerung 1000fach.



Fig. 2. *Vicia Faba* L. Metaphase mit verkürzten, leicht verdickten Chromosomen nach 10stündiger Einwirkung einer 2%igen Urethanlösung. Nuklealreaktion nach FEULGEN. Mikrophoto, Vergrößerung 1000fach.

Immerhin ist bemerkenswert, daß Dioxan mit 4 lipophilen und 2 hydrophilen Gruppen und beinahe gleicher Oberflächenspannung (etwa 30 Dyn/cm) in ebenfalls 2%iger Lösung nach derselben Einwirkungszeit genau



die gleiche Chromosomenverkürzung hervorrufen kann. Weitere Versuche, vor allem mit Estern der Carbaminsäure und höheren Alkoholen, d. h. also mit zunehmender Zahl der lipophilen Gruppen und abnehmender Oberflächenspannung usw., sollen die Lösung der Frage bringen.

Die praktische Bedeutung des beschriebenen Phänomens liegt in zytologischer Hinsicht auf der Hand. Höhere Chromosomensätze können mit bedeutend geringerer Mühe und größerer Erfolgsaussicht ausgezählt werden.

Spontan sind solche Chromosomenverkürzungen und -verdickungen bei apogamen *Taraxacum*-arten beobachtet worden.

KURT HOHL

Institut für allgemeine Botanik, Röntgeninstitut und radiotherapeutische Klinik der Universität Zürich, den 28. Januar 1947.

Summary

2% aqueous solution of urethan causes after 6–10 hours' action on root types of *Vicia faba* and *Allium cepa* a shortening of chromosomes, it stops also the metaphase and lowers the rate of mitosis. Probably there is a connection between the lipophile groups, the reduction in surface tension, and the diminution of chromosomes. Dioxan with similar physical properties has the same effect.

Über den Wirkungscharakter verschiedener Antibiotika *in vitro*

Die Wirkung von Penicillin auf proliferierende Staphylokokken wurde in Bakterien-Atmungsversuchen charakterisiert, analysiert und von der Wirkung der Desinfizienzien und Sulfonamide differenziert¹. Der Wirkungscharakter der Desinfizienzien wurde außerdem je nach Desinfizienz und Bakterienart in zwei weitere Wirkungstypen, den Remissions- bzw. Strahlentyp, getrennt².

Nicht bekannt ist der Wirkungscharakter von Penicillin auf proliferierende Kolibakterien sowie besonders der Wirkungscharakter anderer, ihrer Herkunft nach «Antibiotika» genannter antibakterieller Stoffe auf *Staphylococcus aureus* und *Bacterium coli* in Atmungsversuchen.

1. Der Wirkungscharakter von Penicillin auf proliferierende Kolibakterien interessiert einerseits, um die Wirkung anderer Antibiotika auf *Bact. coli* mit der von Penicillin vergleichen zu können, andererseits aber auch deshalb, weil die geringe Wirksamkeit von Penicillin auf *Bact. coli* im Verhältnis zu dessen Wirksamkeit auf Staphylokokken (etwa 1:10000) durch einen verschiedenartigen Wirkungsmechanismus bedingt sein könnte.

Fig. 1, das Beispiel einer Atmungskurve von *Bact. coli* unter der Einwirkung verschiedener Konzentrationen von Penicillin zeigt folgende Charakteristik der Penicillinwirkung:

Die Wirkung von Penicillin auf proliferierende Kolibakterien äußert sich in zwei Phasen, einer Latenz- und einer eigentlichen Wirkphase.

Die Latenzphase ist auch bei hohen Penicillinkonzentrationen vorhanden. Die Latenzzeit nimmt mit abnehmender Penicillinkonzentration zu, ist also konzentrationsabhängig (und zwar, wie sich berechnen läßt, linear vom Logarithmus der Penicillinkonzentration/Keimzahl).

In der Wirkphase kommt es zu Absterbekurven. Die Absterbegeschwindigkeit ist, wie aus dem praktisch parallelen Kurvenverlauf hervorgeht, trotz der verschiedenen Penicillinkonzentration gleich, also nicht von der Penicillinkonzentration abhängig.

Der Wirkungscharakter von Penicillin auf *Bact. coli* ist also der gleiche wie der auf *Staph. aureus*.

¹ W. SCHULER, Helv. physiol. acta 2, C21 (1944); Schweiz. med. Wschr. 75, 34 (1945); Verh. Schweiz. naturf. Ges. 125, 225 (1945). – J. HIRSCH, Penicillinstudien *in vitro*, Kenan Matbaasi, Istanbul 1945. – E. CHAIN und E. S. DUTHIE, Lancet 248, 652 (1945).

² W. SCHULER, Exper. 2, 316 (1946).

2. Der Wirkungscharakter anderer Antibiotika auf *Staph. aureus* und *Bact. coli* in Atmungsversuchen war von Interesse, um festzustellen, ob und welche Antibiotika den Wirkungscharakter des Penicillins zeigen

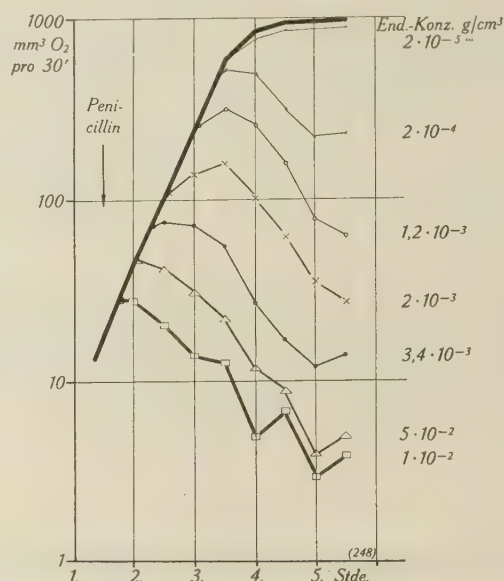


Fig. 1. Atmungskurven von *Bact. coli* unter der Einwirkung verschiedener Konzentrationen von Penicillin (Ciba).

und ob sich Antibiotika mit dem Wirkungscharakter der Sulfonamide¹ und solche mit dem der Desinfizienzien finden, evtl. auch Antibiotika mit bisher unbekanntem Wirkungscharakter.

Die Antibiotika: 1. Tyrothricin², 2. Tyrocidin-HCl², 3. Gramacidin-HCl² (*Bacillus brevis*), 4. Gliotoxin (*Penicillium fimbriatum*), 5. Patulin² (*Penicillium patulum*) und 6. Streptomycin (*Aktinomyces griseus*), welche uns bisher zur Verfügung standen, waren meist kristallisierte Reinprodukte (2, 3, 4, 5), zwei waren Handelsprodukte (1, 6).

Die Untersuchung jedes dieser Antibiotika in mehreren Atmungsversuchen mit proliferierenden (auch ruhenden) Staphylokokken sowie Kolibakterien ergab:

1. Die meisten der genannten Antibiotika (1, 2, 3, 4, 5) lassen den Wirkungscharakter von Penicillin vermissen. Dagegen zeigt jedes dieser Antibiotika, je nach Bakterienart, den Wirkungscharakter der einen oder anderen der eingangs erwähnten Stoffgruppen, sei es den Wirkungscharakter der Sulfonamide, sei es den der Desinfizienzien im Sinne des Remissions- oder des Strahlentyps.

2. Streptomycin ist das einzige der untersuchten Antibiotika, dessen Wirkungscharakter weitgehend dem des Penicillins gleicht, wie folgende Befunde beweisen: In Fig. 2 ist die Wirkung von Streptomycin auf die Atmung von *Bact. coli* dargestellt, um sie mit der Wirkung von Penicillin (Fig. 1) vergleichen zu können. Solche Atmungskurven mit Kolibakterien wie solche mit Staphylokokken zeigen folgende Charakteristik der Streptomycinwirkung:

¹ J. HIRSCH, Studien über die mikrobiologischen Grundlagen der Sulfonamidtherapie, Kenan Basimevi, Istanbul 1942. – W. SCHULER, loc. cit.

² Diese Präparate verdanken wir der Freundlichkeit von Hrn. Prof. F. PLATTNER, ETH., Zürich.

Die Streptomycinwirkung äußert sich in zwei Phasen, einer Latenz- und einer eigentlichen Wirkphase.

Die Latenzphase ist bei *Bact. coli* auch bei sehr hohen Streptomycinkonzentrationen vorhanden und scheint bei Staphylokokken nur bei extrem hohen Konzentrationen von über 10^{-2} g/cm³ zu fehlen. Die Latenzzeit ist etwas kürzer als bei Penicillin. Sie nimmt mit abnehmender Streptomycinkonzentration stark zu, ist also konzentrationsabhängig, bei Staphylokokken und niederen Streptomycinkonzentrationen nicht so gesetzmäßig wie bei *Bact. coli* (hier aber, wie sich berechnen läßt, in linearer Abhängigkeit vom Logarithmus der Streptomycinkonzentration/Keimzahl).

In der Wirkphase kommt es bei *Bact. coli* zu Absterbekurven mit sehr langsamer Absterbegeschwindigkeit, bei Staphylokokken zu Ruheatmungskurven. Absterbe- und Ruheatmungskurven verlaufen, trotz der verschiedenen Streptomycinkonzentrationen, parallel, die Vorgänge in der Wirkphase sind also nicht konzentrationsabhängig.

Daß bei sehr kleinen Streptomycinkonzentrationen ($< 2 \cdot 10^{-5}$ g/cm³) anstelle der Absterbekurven solche herabgesetzter Proliferationsgeschwindigkeit auftreten können (Fig. 2), beruht, wie wir bei Analyse der Penicillinwirkung zeigen konnten (*loc. cit. sub 1 c*), darauf, daß am Ende der langen Latenzzeit die Proliferationsgeschwindigkeit der Bakterien abnimmt, von der die Vorgänge in der Wirkphase abhängig sind.

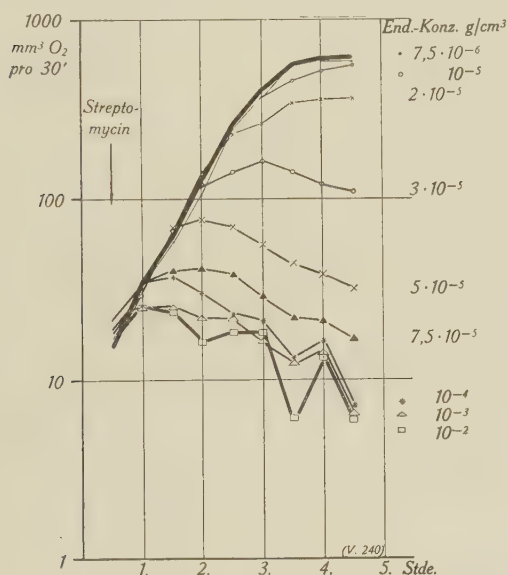


Fig. 2. Atmungskurven von *Bact. coli* unter der Einwirkung verschiedener Konzentrationen von Streptomycin.

Zusammengefaßt ergab die Untersuchung verschiedener Antibiotika in Bakterienatmungsversuchen:

Der Wirkungscharakter von Penicillin auf *Bact. coli* ist der gleiche wie der auf Staphylokokken.

Von 6 verschiedenen, in ihrer Wirkung auf Staphylokokken und *Bact. coli* untersuchten Antibiotika lassen 5 den Wirkungscharakter des Penicillins vermissen und zeigen, je nach Bakterienart, den Charakter der Sulfonamidwirkung oder den der Desinfizienzien im Sinne des Remissions- oder des Strahlentyps.

Bei Streptomycin dagegen konnte gegenüber Staphylokokken ein dem Penicillin zumindest sehr ähnlicher, gegenüber *Bact. coli* ein dem Penicillin gleicher Wirkungscharakter nachgewiesen werden.

W. SCHULER

Wissenschaftliche Laboratorien der Ciba-Aktiengesellschaft, Basel, den 4. Januar 1947.

Summary

The mode of action of penicillin on *Bact. coli* is the same as that on staphylococci.

The mode of action of 6 different antibiotics was found in 5 cases to be different from that of penicillin.

Streptomycin, however, was shown to have at least a very similar action to penicillin on staphylococci, and the same action as penicillin on *Bact. coli*.

Antibiotika aus Flechten

(Vierte Mitteilung über antibakterielle Stoffe¹)

Die Inhaltsstoffe der Flechten waren schon seit längerer Zeit Gegenstand eingehender chemischer Untersuchungen; es sei unter anderem hauptsächlich an die älteren Arbeiten von W. BRIEGER, O. HESSE, W. ZOPF und an die neueren Untersuchungen von Y. ASAHINA, P. KARRER, T. J. NOLAN, A. ROBERTSON, CL. SCHÖPF und ihrer Mitarbeiter erinnert und als wichtiges Ergebnis hervorgehoben, daß in den Flechten vielfach Stoffe aufgefunden wurden, die in anderen pflanzlichen oder tierischen Organismen nicht angetroffen wurden.

Nach neueren Untersuchungen² ist die Synthese der spezifischen Flechtenstoffe wahrscheinlich den Pilzen die in der Flechte in Symbiose mit Algen leben, zuzuschreiben. Da bei vielen niederen Pilzen spezifische antibiotische Stoffe aufgefunden worden sind, so erschien es gegeben, zu untersuchen, ob unter den Stoffwechselprodukten der Flechten solche mit antibakterieller Wirkung anzutreffen sind. Eine systematische Untersuchung sollte darüber Aufschluß geben. Inzwischen sind Untersuchungen amerikanischer Autoren auf diesem Gebiet bekannt geworden³.

Von den Flechten, die wir fast ausschließlich in der Schweiz gesammelt haben und die unter den verschiedensten Umweltfaktoren gewachsen waren, fanden wir eine Reihe von Arten, deren Inhaltsstoffe eine deutliche antibakterielle Wirksamkeit gegenüber Staphylokokken *in vitro* aufweisen. Die folgende tabellarische Zusammenstellung gibt eine Übersicht der von uns zur Untersuchung herangezogenen Flechten mit Angaben über den Standort und die relative Wirksamkeit. Die letzte Kolonne der Tabelle gibt in einer größeren Anzahl von Fällen die Inhaltsstoffe an, die wir aus den betreffenden Flechtenarten isoliert und identifiziert haben und denen auf Grund von weiteren Prüfungen im wesentlichen die antibakterielle Wirkung zuzuschreiben ist.

Die Bestimmung der Arten übernahm Herr Dr. G. LETTAU; wir möchten ihm dafür auch an dieser Stelle unsern verbindlichen Dank aussprechen.

Die antibakterielle Wirksamkeit ist in folgender Weise bestimmt worden: 100 mg Flechtenpulver wurden in 0,8 cm³ einer 5prozentigen Glukoselösung und 0,2 cm³ 0,1-n NaOH suspendiert und einmal aufgeköcht. Von diesem Flechtenbrei wurden 0,2 cm³ zur Prüfung in einer mit *Staphylococcus aureus* (Stamm 114) beimpften Lochplatte (Lochdurchmesser 13 mm) angesetzt.

¹ Dritte Mitteilung, E. SEEBECK, *Helv. chim. acta* 30, 149 (1947).

² Vgl. E. A. THOMAS, Über die Biologie von Flechtenbildnern, Bern 1939.

³ P. R. BURKHOLDER, A. W. EVANS, J. McVEIGH und H. K. THORNTON, *Proc. nat. Acad. Sci. U.S.A.* 30, 250 (1944); P. R. BURKHOLDER und A. W. EVANS, *Bull. Torrey bot. Club* 72, 157 (1945).

Nr.	Art	Standort	Wirksamkeit	Wirkstoff
1	<i>Alectoria jubata</i> Ach.	Lötschental, an Lärchenstämmen, Juni 1944	(+)	
2	<i>Alectoria ochroleuca</i> Ach.	Luisin bei Salvan, Wallis, am Boden, 2700 m, Juli 1944	++	<i>l</i> -Usninsäure
3	<i>Anaptychia ciliaris</i> Körb.	Ob Gampel, Wallis, auf <i>Acer campestre</i> L. und <i>Quercus lanugiosa</i> , etwa 1000 m, Juli 1944	—	
4	<i>Caloplaca elegans</i> Th. Fr.	Lötschental, auf Urgestein, 2100 m, Juli 1944	—	
5	<i>Caloplaca murorum</i> Th. Fr.	Lötschental, auf Urgestein, 2100 m, Juli 1944	—	
6	<i>Cetraria cucullata</i> Ach.	Luisin bei Salvan, Wallis, am Boden, 2700 m, August 1944	+	<i>l</i> -Usninsäure
7	<i>Cetraria glauca</i> Ach.	Wasserwendi-Brünig, Mai 1944	(+)	
8	<i>Cetraria islandica</i> (L.) Ach. Normalform	Alp Salanfe an den Dents du Midi, Wallis, am Boden, 2200 m, Kalk, August 1944	(+)	} <i>d</i> -Protolichsterinsäure und <i>d,l</i> -Usninsäure
9	<i>Cetraria islandica</i> (L.) Ach. gegen var. <i>crispa-tenuifolia</i>	Luisin bei Salvan, Wallis, am Boden, Urgestein, 2700 m, August 1944	+	
10	<i>Cetraria nivalis</i> Ach.	Luisin bei Salvan, Wallis, am Boden, 2700 m, August 1944	++	<i>l</i> -Usninsäure
11	<i>Cetraria pinastri</i> Röhl.	Lötschental, an Lärchenstämmen, 1800 m, Juni 1944	+++	Vulpinsäure + <i>l</i> -Usninsäure
12	<i>Cladonia amaurocraea</i> Schaer.	Zwischen Ayer und Zinal, Wallis, auf Granit, 1600 m, September 1944	++	<i>l</i> -Usninsäure
13	<i>Cladonia coniocraea</i> Sandst.	Prayon im Val Ferret, an Lärchenstämmen, 1420 m, Juli 1944	+	
14	<i>Cladonia cornuta</i> Schaer.	Stahlfluh, Jura, Mai 1944	(-)	
15	<i>Cladonia decorticata</i> Sprgl.	Lötschental, auf Urgestein, 1800 m, Juli 1944	++	<i>l</i> -Usninsäure
16	<i>Cladonia deformis</i> Hoffm.	Lötschental, an Lärchenstämmen, 1900 m, Juni 1944	+++	<i>l</i> -Usninsäure
17	<i>Cladonia degenerans</i> Sprgl.	Prayon im Val Ferret, Moosboden, 1400 m, Juli 1944	—	
18	<i>Cladonia digitata</i> Schaer.	Lötschental, an Lärchenstämmen, 1800 m, Juli 1944	++	<i>l</i> -Usninsäure
19	<i>Cladonia elongata</i> Hoffm.	Luisin bei Salvan, Wallis, am Boden, 2700 m, Juli 1944	—	
20	<i>Cladonia furcata</i> Schrad. var. <i>pinnata</i> Wain.	Stahlfluh, Jura, Mai 1944	+	
21	<i>Cladonia furcata</i> Schrad. var. <i>racemosa</i> Flk.	Denti della Vecchia bei Lugano, moosige Waldwiese, 800 m, Mai 1944	—	
22	<i>Cladonia mitis</i> Sandst.	Alp Salanfe an den Dents du Midi, 1900 m, Juli 1944	++	<i>d</i> -Usninsäure
23	<i>Cladonia pyxidata</i> Fr.	Lötschental, an bemoosten Silikatfelsen, 1800 m, 1944	—	
24	<i>Cladonia rangiferina</i> Web.	Luisin bei Salvan, Wallis, am Boden, 2700 m, Juli 1944	+	<i>d</i> -Usninsäure
25	<i>Cladonia silvatica</i> (L.) Herm.	Prayon im Val Ferret, auf Moosboden, 1420 m, Juli 1944	—	
26	<i>Dermatocarpon aquaticum</i> A. Zahlbr.	Monts Telliers am Großen St. Bernhard, Granit, 2600 m, August 1944	—	
27	<i>Evernia divaricata</i> Ach.	Wengen, Mai 1944	—	<i>d</i> -Usninsäure
28	<i>Evernia prunastri</i> Ach.	Homberg bei Grellingen, an Lärchenstämmen, Mai 1944	+++	

Bezeichnung der Wirkung: + bedeutet Durchmesser der wachstumsfreien Zone 14–17 mm, ++ 18–21 mm, +++ über 21 mm.

Nr.	Art	Standort	Wirksamkeit	Wirkstoff
29	<i>Letharia vulpina</i> Hue	Lötschental, an Lärchenstämmen, 1800 m, Juli 1944	+++	Vulpinsäure
30	<i>Lobaria pulmonaria</i> Hoffm.	Hasenmatt, Jura, Mai 1944	+-	
31	<i>Nephroma arcticum</i> Torss.	Lappland, Svappavaara, auf Moosboden, August 1935	(+)	
32	<i>Parmelia caperata</i> Ach.	Homberg bei Grellingen, an Fichtenstämmen, Mai 1944	+-	
33	<i>Parmelia conspersa</i> Ach.	Denti della Vecchia bei Lugano, Granit, 900 m, Juni 1944	+	Physodsäure
34	<i>Parmelia dubia</i> Schaer.	Hersberg, Baselland, an Buchenstämmen, Juni 1944	+	
35	<i>Parmelia furfuracea</i> Ach.	Rigi, auf Ahorn und Tannen, Mai 1944	++	
36	<i>Parmelia olivacea</i> Nyl.	Svappavaara, Lappland, auf <i>Betula pubescens</i> , August 1935	-	
37	<i>Parmelia physodes</i> Ach.	Homberg bei Grellingen, auf Fichtenästen, Mai 1944	++	Physodsäure
38	<i>Parmelia prolixa</i> Röhl.	Denti della Vecchia bei Lugano, Granit, 900 m, Juni 1944	+	
39	<i>Parmelia saxatilis</i> Ach.	Bourg St-Pierre, Wallis, Granit, 1700 m, Juli 1944	+	
40	<i>Parmelia scorteia</i> Ach.	Bourg St-Pierre, Wallis, Granit, 1700 m, Juli 1944	+	
41	<i>Parmelia sulcata</i> Tayl.	Homberg bei Grellingen, an Fichtenstämmen, Mai 1944	++	d-Usninsäure
42	<i>Parmeliopsis diffusa</i> Riddle	Lötschental, an Lärchenstämmen, Juni 1944	++	
43	<i>Peltigera canina</i> Willd.	Stahlfluh, Jura, Mai 1944	-	
44	<i>Peltigera malacea</i> Funck	Bourg St-Pierre, Wallis, Granit, 1700 m, August 1944	-	
45	<i>Physcia stellaris</i> Nyl.	Orsière, Wallis, auf <i>Prunus spinosa</i> L., August 1944	-	d-Usninsäure
46	<i>Physcia spec. (caesia</i> Hpe. ?)	Lötschental, Urgestein, 1800 m, Juli 1944	+	
47	<i>Ramalina capitata</i> Nyl.	Bourg St-Pierre, Wallis, Granit, 1700 m, Juli 1944	+++	
48	<i>Ramalina fraxinea</i> Ach.	Rigi, auf Ahorn, Mai 1944	+++	
49	<i>Solorina crocea</i> Ach.	Luisin bei Salvan, Wallis, am Boden, 2700 m, August 1944	-	d-Usninsäure
50	<i>Stereocaulon alpinum</i> Laur.	Obergabelhorn, Wallis, Moräne, 3000 m, September 1944	-	
51	<i>Thamnolia vermicularis</i> Schaer.	Luisin bei Salvan, Wallis, am Boden, 2700 m, August 1944	+++	
52	<i>Umbilicaria crustulosa</i> Harm.	Luisin bei Salvan, Wallis, Urgestein, 2700 m, August 1944	-	
53	<i>Umbilicaria deusta</i> Baumg.	Lötschental, auf Urgestein, 1800 m, Juli 1944	-	d-Usninsäure
54	<i>Umbilicaria proboscidea</i> Schrad.	Luisin bei Salvan, Wallis, auf Urgestein, 2700 m, August 1944	-	
55	<i>Usnea dasypoga</i> Röhl.	Wengen, auf Fichten, Mai 1944	+	
56	<i>Usnea florida</i> Wigg.	Lötschental, an Lärchenstämmen, Juni 1944	++	
57	<i>Usnea hirta</i> Wigg.	Ob Gampel, Wallis, an <i>Pinus silvestris</i> , 1000 m, Juni 1944	+++	d-Usninsäure
58	<i>Xanthoria parietina</i> Beltr.	Aigle, auf <i>Populus alba</i> L., August 1944	-	

Bezeichnung der Wirkung: + bedeutet Durchmesser der wachstumsfreien Zone 14–17 mm, +- 18–21 mm, ++ über 21 mm.

Unter den 58 geprüften Flechtenarten zeigten 38 eine mehr oder weniger ausgesprochene antibakterielle Wirkung gegenüber Staphylokokken *in vitro*. Unter den Wirkstoffen, die in der letzten Kolonne der Tabelle aufgeführt sind, spielen die Usninsäuren eine hervortretende Rolle; wir werden in der folgenden Mitteilung darauf zurückkommen.

A. STOLL, J. RENZ und A. BRACK

Chemisch-pharmazeutisches Laboratorium «Sandoz», Basel, den 10. Februar 1947.

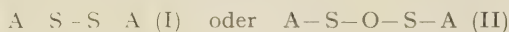
Summary

The authors have succeeded in demonstrating the antibiotic activity of various species of lichens. 58 species of different genera have been investigated, 38 of which have been found to have a distinct antibacterial action *in vitro* against *Staphylococcus aureus*. Some of the characteristic acids of lichens have been found to be the active principles.

Über Alliin, die genuine Muttersubstanz des Knoblauchöls

Es ist von jeher aufgefallen, daß Zwiebeln von Knoblauch nur schwach riechen, solange sie intakt sind, daß sich aber sogleich ein intensiver Knoblauchgeruch bemerkbar macht, wenn die Zwiebeln zerschnitten oder gar zerrieben werden. Die flüchtigen, riechenden Stoffe aus *Allium*-arten bestehen, wie TH. WERTHEIM¹ und F. W. SEMMLER² gezeigt haben, in der Hauptsache aus Allylsulfiden. In Analogie zu den Senföldrogen wird seit langem angenommen, daß die Riechstoffe der *Allium*-arten durch enzymatische Spaltung aus wenig oder gar nicht riechenden, höher molekularen, genuinen Substanzen entstehen.

Der Knoblauch hat von alters her nicht nur als Gewürz und Nahrungsmittel, sondern auch als Volksheilmittel bei den verschiedensten Erkrankungen eine ausgedehnte Verwendung gefunden. F. LEHMANN³ und FLEURY⁴ wiesen als erste die antibakterielle Wirkung von Knoblauch (*Allium sativum* L.) und später OSBORN⁵ von *Allium ursinum* L. und *Allium triquetrum* L. nach. Es gelang dann J. CAVALLITO und J. BAILEY⁶, aus dem Destillat, das sie aus einem wässrig-alkoholischen Knoblauchextrakt durch Destillation mit Wasserdampf unter vermindertem Druck erhielten, eine wasserlösliche Substanz zu isolieren, die sie *Allicin* nannten. Allicin ist ein farbloses, unbeständiges Öl von der Zusammensetzung $C_6H_{10}OS_2$. Auf Grund von chemischen Untersuchungen schlagen die Autoren die Konstitutionsformeln



O

(A = Allyl-) vor⁷. Allicin erscheint demnach als Zwischenstufe des Abbaus zu den leichter flüchtigen Allylsulfiden.

¹ TH. WERTHEIM, Liebigs Ann. 51, 289 (1844); 55, 287 (1845).

² F. W. SEMMLER, Arch. pharm. 231, 434 (1892).

³ F. LEHMANN, Arch. exper. Path. Pharmacol. 147, 245 (1930).

⁴ G. FLEURY, Bull. Soc. de Pharm. de Bordeaux 70, 190 (1932).

⁵ T. OSBORN, Brit. J. exper. Path. 24, 227 (1943).

⁶ J. CAVALLITO und J. BAILEY, J. amer. chem. Soc. 66, 1950 (1944).

⁷ Wir konnten nach der Einwirkung von Hydrogenperoxyd auf Diallyldisulfid in Eisessig ein Öl isolieren, das sowohl in bezug auf die chemischen wie die antibakteriellen Eigenschaften gegenüber Allicin keine Unterschiede aufwies, und möchten daher der Formel I den Vorzug geben.

Eine wässrige Lösung des Allicins zeigt sowohl gegenüber grampositiven wie gramnegativen Mikroorganismen (z. B. Staphylokokken, Streptokokken, *Bact. typhi*, *Bact. dysenteriae*, *Bact. enteritidis*, *Vibrio cholerae*) eine gleich starke antibakterielle Wirkung. Es entspricht 1 mg Allicin ungefähr 15 OE von Penicillin.

Daß Allicin seine Entstehung einem enzymatischen Abbau aus einer größeren Molekel verdankt, konnten J. CAVALLITO und Mitarbeiter¹ auf folgende Weise bestätigen: Frische, mit Alkoholdampf stabilisierte Droge lieferte kein Allicin. Fügte man aber einer wässrigen Suspension von stabilisiertem Knoblauch, die an sich gegen Mikroorganismen unwirksam war, eine kleine Menge von nicht stabilisierter frischer Droge zu, so trat bald eine starke antibakterielle Wirkung auf. Durch die Einwirkung eines spezifischen Fermentes war das antibakteriell wirkende Allicin aus einer bisher noch unbekannten, im Knoblauch ursprünglich vorhandenen Substanz abgespalten worden.

Es ist uns gelungen, aus frischem Knoblauch (*Allium sativum*) und aus Bärlauch (*Allium ursinum*) diesen Naturstoff auf relativ einfache Weise rein darzustellen, zu kristallisieren und als schwefel- und stickstoffhaltige Verbindung zu charakterisieren.

Der enzymatische Abbau wird durch Gefrieren frischen Ausgangsmaterials (Zwiebeln von Knoblauch oder Bärlauch) mit fester Kohlensäure hintangehalten. Der gefrorene Zustand bleibt auch beim Mahlen zu einem feinen Pulver bestehen. Das noch immer tiefgekühlte Mahlgut wird hierauf in Methanol suspendiert und der daraus gewonnene und abfiltrierte Extrakt im Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur zur Trockne verdampft. Nach dem Digerieren des Trockenrückstandes mit Methanol wird der Rückstand pulverig. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol oder verdünntem Ätzen wird die Substanz kristallin und rein abgeschieden.

C. RUNDQVIST² hat vor vier Jahrzehnten angestrebt, den Grundstoff, aus dem die Allylsulfide beim Zermahlen des Knoblauchs durch enzymatische Spaltung sich bilden, zu isolieren. Durch starke Beimischungen von Kohlehydraten, die seine Präparate noch enthielten, ließ er sich zu der irrigen Auffassung verleiten, es handle sich bei dem gesuchten Stoff um ein Glykosid, das er «Alliin» nannte. Der Autor gibt an, daß «das Glykosid nicht in reiner Form isoliert werden konnte». Die in Aussicht gestellte Fortsetzung seiner Untersuchung ist unseres Wissens unterblieben. Einige Reaktionen mit dem Rohpräparat, wie die Bildung von schwarzem Kupfersulfid und das Auftreten von Knoblauchgeruch beim Erhitzen mit Fehlingscher Lösung, oder das Auftreten von Knoblauchgeruch nach Zusatz von «Knoblauchenzym» zeigen an, daß RUNDQVIST die von uns nun rein dargestellte Substanz – freilich vermischt mit einer unbekannten Menge von Begleitstoffen – in Händen hatte. Wir haben daher seine Bezeichnung «Alliin» für die Reinsubstanz übernommen.

Alliin kristallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, äußerst feinen, farblosen, zu Büscheln vereinigten, geruchlosen Nadeln (siehe Fig. 1), die unter Zersetzung und Aufschäumen zwischen 163–165° C schmelzen. Alliin ist optisch aktiv, seine wässrige Lösung zeigt einen Drehwert von $[\alpha]_D^{21} = +62,8^\circ$ ($c = 2$). Die Werte der Elementaranalyse stimmen für die Zusammensetzung $C_{12}H_{24}O_7N_2S_2$ (ber. C 38,73, H 6,42, N 7,52, S 17,19%, gef. C 38,60, H 6,21, N 7,35, S 17,46%).

¹ J. CAVALLITO, J. BAILEY, J. BUCH, J. amer. chem. Soc. 67, 1032 (1945).

² C. RUNDQVIST, Pharmaceutisk Notisblad 18, 323 (1909).

Alliin ist in Wasser sehr leicht löslich, unlöslich in absolutem Alkohol, Chloroform, Azeton, Äther und Benzol. Eine verdünnte wässrige Lösung gibt mit Alloxan eine Rotfärbung und mit Ninhydrin eine positive Reaktion, die bis zu einer Verdünnung von 1:2000 noch erkennbar ist.

Eine wässrige Lösung des reinen Alliins erweist sich im Staphylokokken-Lochplattentest¹ im Gegensatz zu dem von CAVALLITO² aus Knoblauch nach der Enzymeinwirkung isolierten Allicin als unwirksam. Versetzt man aber die Alliinlösung mit einer aus Knoblauch her-

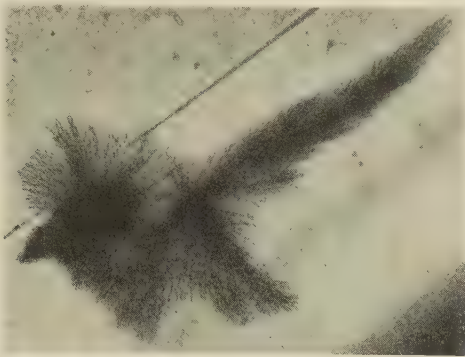


Fig. 1. Alliin aus verdünntem Alkohol (50fach vergrößert).

gestellten Fermentlösung, die an sich gegen Staphylokokken unwirksam ist, so tritt eine antibakterielle Wirkung auf, die derjenigen des Allicins gleicht; sie ist im sauren Milieu am stärksten und nimmt mit steigendem p_H ab. Das enzymatisch aus Alliin gebildete Spaltprodukt erwies sich auch gegenüber *Streptococcus pyogenes*, *Escherichia coli*, *Eberthella typhosa* und *Bact. dysenteriae* E. als antibakteriell.

Mit der Spaltung von Alliin durch ein spezifisches Enzym, für das wir die Bezeichnung «Alliinase» vorschlagen, tritt ein immer intensiver werdender Geruch nach Knoblauch auf. Läßt man diese Lösung einige Tage bei 37° C stehen, so wird sie trübe und es scheiden sich ölige Tröpfchen ab, die im wesentlichen aus Diallyldisulfid, dem Hauptbestandteil des Knoblauchöls, bestehen. Der Abbau geht demnach über das an sich unbeständige Allicin hinaus bis zu den flüchtigen, stark riechenden Verbindungen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß im Alliin die für gewisse *Allium*arten charakteristische schwefel- und stickstoffhaltige Grundsubstanz nun in reiner Form vorliegt. Alliin selbst ist gegen Bakterien unwirksam; bei dessen Abbau durch ein spezifisches Begleitenzym (Alliinase) entsteht das antibakteriell stark wirksame Allicin, das durch weitere Zersetzung die flüchtigen, stark riechenden Allylsulfide liefert.

A. STOLL und E. SEEBECK

Chemisch-pharmazeutisches Laboratorium Sandoz, Basel, den 10. Februar 1947.

Summary

The authors have succeeded in isolating alliin in a pure, crystalline form and in defining its properties.

¹ Die antibakterielle Wirksamkeit wurde von Dr. A. BRACK im Lochplattentest (Lochdurchmesser 13 mm, Fleischextrakt-Pepton-Agar, *Staphylococcus aureus* Stamm 114) nach FLEMING geprüft.

² Loc. cit.

Alliin is characteristic for certain kinds of garlic; it contains sulphur and nitrogen and represents the initial substance of garlic oil. Alliin itself has no bactericidal action. Upon decomposition—caused by a specific concomitant enzyme, alliinase—the highly bactericidal substance, allicin, is produced. Further decomposition yields the volatile, sharply-odorous allyl-sulphides.

Die antibakterielle Wirkung der Usninsäure auf Mykobakterien und andere Mikroorganismen

Fünfte Mitteilung über antibakterielle Stoffe¹

In der vorangehenden Mitteilung wurde gezeigt, daß die Usninsäure von zahlreichen Flechtenarten gebildet wird und im wesentlichen für deren antibakterielle Wirksamkeit verantwortlich ist. Diese gelbgefärbte Flechtensäure ist bisher in der Natur stets in einer der beiden optisch aktiven Formen aufgefunden worden. Bei der Aufarbeitung einer größeren Menge von isländischem Moos (*Cetraria islandica* Ach.) konnten wir nun neben der *d*-Protolichesterinsäure auch die *razemische Usninsäure* als interessantes Nebenprodukt in geringer Menge isolieren. Die *l*- und die *d*-Usninsäure zeigen sehr hohe optische Drehwerte. Da allen aus dieser Flechte isolierten Präparaten die optische Aktivität hingegen fehlt und eine Razemisierung während der Isolierung unwahrscheinlich ist, so scheint im isländischen Moos ein Gemisch gleicher Mengen von *l*- und *d*-Usninsäure, also die *razemische Form*, als Naturprodukt vorzuliegen.

Im übrigen kommen die Usninsäuren in den Flechten in sehr unterschiedlichen Mengen vor. Die folgende Zusammenstellung zeigt den Gehalt an Usninsäure, bezogen auf Trockensubstanz einiger von uns untersuchter Flechten (Tabelle I).

Tabelle I
Gehalt verschiedener Flechten an Usninsäure

Flechtenart	Prozente Usninsäure, bezogen auf Trockensubstanz der Flechte
<i>Evernia divaricata</i> Ach. . . .	0,50 (<i>d</i> -Usninsäure)
<i>Cladonia rangiferina</i> Web. . .	0,55 „
<i>Cladonia mitis</i> Sandst. . . .	0,60 „
<i>Ramalina capitata</i> Nyl. . . .	0,60 „
<i>Usnea dasypoga</i> Röhl. . . .	1,15 „
<i>Usnea hirta</i> Wigg.	1,50 „
<i>Usnea florida</i> Wigg.	1,80 „
<i>Cladonia amaurocraea</i> Schaer.	0,22 (<i>l</i> -Usninsäure)
<i>Cetraria pinastri</i> Röhl. . . .	0,55 „
<i>Cetraria cucullata</i> Ach. . . .	0,70 „
<i>Cladonia deformis</i> Hoffm. . .	1,00 „
<i>Cetraria nivalis</i> Ach.	2,75 „
<i>Alectoria ochroleuca</i> Ach. . .	4,00 „
<i>Alectoria ochroleuca</i> Ach. (auf Urgestein)	8,00 „
<i>Cetraria islandica</i> Ach. . . .	0,04 (<i>d,l</i> -Usninsäure)

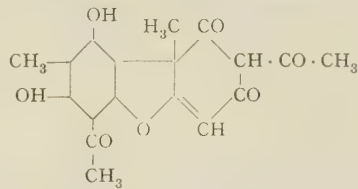
¹ Vierte Mitteilung, siehe vorstehend S. 111.

Tabelle II
Antibakterielle Wirkung des Na-Salzes der l-Usninsäure in vitro bei verschiedenen Konzentrationen

Testorganismus	1: 2500	1: 4000	1: 6400	1: 10000	1: 16000	1: 25 000	1: 40000	1: 64000	1: 80000	1: 100000	1: 125000	1: 160000	1: 200000	1: 250000	1: 320000	1: 400000	1: 500000	1: 640000	1: 800000	1: 1000000	1: 2000000
<i>Mycobact. tuberculosis hominis</i> Stamm «Betge» (Berlin) .				-		-	-	-					-	-	-	+	+	-	+	++	++
<i>Mycobact. tuberculosis hominis</i> Stamm «Bern 13»				-		-	-	+	+	+	+	+	+	+			++			++	++
<i>Mycobact. tuberculosis hominis</i> Stamm «Davos S 9/35» . .							-	-	-		-	-	-		-	-	-	-	-	+	
<i>Mycobact. tuberculosis bovis</i> Stamm «Tb. 8» (Prigge) .				-		-	-	-					-		-	+	+	-	++	++	
<i>Mycobact. tuberculosis bovis</i> Stamm «B. van Deinse I» (Paris)						-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	+	+	++	
<i>Mycobact. tuberculosis avium</i> Stamm «Av. Bern»							-	-	-	-	-	-	-		+	++	++	++			
<i>Mycobact. phlei</i> Stamm «Timothee ETH» (Zürich).				-			-	-	-	-	-	+	++	++			++				
<i>Mycobact. smegmatis</i> Stamm ETH (Zürich) . .						-	-	-	-	-	-	-	+	++	++	++	++	++	++	++	
<i>Staphylococcus aureus</i> Stamm 114			-	-	-	-	-				+	++			++		++				
<i>Streptococcus pyogenes</i> Stamm 110			-	-	-	-	-			+	++		++		++		++				
<i>Escherichia coli</i> Stamm 511	++	++		++		++				++					++					++	
<i>Eberthella typhosa</i> Stamm 113	++	++		++		++				++					++					++	
<i>Bact. dysenteriae</i> E Stamm 115	++	++		++		++				++					++					++	
Bierhefe, Stamm H.	+	+	+	+		++				++					++					++	
<i>Penicillium notatum</i> Stamm 852	+	+	+	+		++				++					++					++	

- Kein Wachstum bei allen Versuchsansätzen. ± Bei einem Teil der Ansätze kein Wachstum, beim andern Teil deutlich gehemmtes Wachstum.
+ Deutlich gehemmtes Wachstum bei allen Ansätzen. ++ Keine Hemmung, Wachstum wie bei der Kontrolle.

Die Konstitution der Usninsäure ist noch nicht in allen Teilen sichergestellt. Nach den neuesten Untersuchungen kommt ihr folgende Formel zu¹:



Die Usninsäuren schmelzen zwischen 195° und 205° C (korr.), die razemische Form bei 195° C. Charakteristisch für die optisch aktiven Formen ist der hohe Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = 480^\circ$ bis 490° (in Chloroformlösung, $c = 1$).

Die antibakterielle Wirksamkeit der Usninsäuren wurde sowohl im Plattentest als auch im Verdünnungsversuch festgestellt. Aus einem umfangreichen Versuchsmaterial haben wir für die vorliegende Mitteilung

¹ F. H. CURD und A. ROBERTSON, J. chem. Soc. 894 (1937). Siehe ferner CL. SCHÖPF und FR. ROSS, Liebig's Ann. 546, 1 (1941).

als Beispiel die l-Usninsäure herausgegriffen; ihre wachstumshemmende Wirkung auf verschiedene Bakterienstämme geht aus der Tabelle II hervor.

Die Prüfung gegenüber Mykobakterien wurde im Wachstumsversuch auf synthetischer Nährlösung ausgeführt, wobei die endgültige Ablesung der Resultate jeweils nach 28–35 Tagen vorgenommen wurde. In der Tabelle II sind bei jedem Stamm die Befunde aus 4 bis 8 Versuchsansätzen berücksichtigt¹.

Die Versuche mit den übrigen geprüften Stämmen (grampositive Kokken und gramnegative Bakterien) wurden in Bouillon angesetzt mit Ablesung nach 24 Stunden, bei Hefe und Penicillium nach 2 bzw. 6 Tagen.

Aus der Tabelle II geht hervor, daß die l-Usninsäure nicht nur das Wachstum von Staphylokokken und Streptokokken in recht hoher Verdünnung (1:100000) noch vollständig hemmt, sondern daß sie eine in den meisten Fällen noch intensivere Wirkung gegenüber Vertretern der Säurefesten, vor allem gegenüber Tuberkelbakterien, ausübt.

¹ Die Technik der Versuchsanordnung wird im Zusammenhang mit der ausführlichen Publikation eingehend beschrieben werden.

Sowohl bei humanen wie bei bovinen pathogenen Tuberkelbakterienstämmen finden wir mit nur einer Ausnahme die total wachstumshemmenden Konzentrationen bei 1:320 000 bis 1:800 000. Diese Wirkung scheint ziemlich spezifisch zu sein. Gramnegative Bakterien der Koli-, Typhus-, Dysenteriegruppe sowie auch die Hefe und ein *Penicillium*stamm werden selbst in hohen Konzentrationen (1:2500) durch *l*-Usninsäure in ihrem Wachstum nicht gehemmt.

Ganz ähnlich wie die *l*-Usninsäure verhält sich ihr optischer Antipode, die *d*-Usninsäure, sowie die racemische *d,l*-Usninsäure. Die wachstumshemmenden Konzentrationen bewegen sich innerhalb der gleichen Größenordnung. Bei einigen Stämmen der Säurefesten sind kleine Unterschiede zu beobachten; in diesen Fällen lag die antibakterielle Wirkung der racemischen *d,l*-Usninsäure in der Mitte zwischen den Wirkungen der beiden optischen Antipoden.

Eine ähnliche, spezifisch wachstumshemmende Wirkung auf Mykobakterien haben wir nicht nur bei den Usninsäuren, sondern auch bei andern Flechtensäuren gefunden. Wir haben bisher noch die *Vulpinsäure*, die *d*-*Protolichesterinsäure*, die *Lichesterinsäure*, die *Dihydrolichesterinsäure*, die *Physodsäure* und die *DiffRACTASäure* eingehend untersucht; sie alle zeigen eine mehr oder weniger starke Hemmung des Wachstums bei Mykobakterien und grampositiven Kokken.

Unsere vor drei Jahren begonnenen Untersuchungen über die antibakterielle Wirkung von Flechtensäuren auf Mykobakterien haben in letzter Zeit eine wertvolle Ergänzung erfahren durch die Beobachtung von V. DE BARRY¹, der mitteilte, daß die chlorhaltige Flechtensäure Diploicin gegenüber einem Tuberkelbakterienstamm *in vitro* als wirksam befunden worden war.

A. STOLL, A. BRACK und J. RENZ

Chemisch-pharmazeutisches Laboratorium «Sandoz», Basel, den 10. Februar 1947.

Summary

Usnic acid has already been found in optically active forms in very different quantities in a large number of species of lichens. We have been able to demonstrate the presence of the racemic form of usnic acid as a naturally occurring product in Iceland moss (*Cetraria islandica* Ach.). The bacteriological examination of the three forms of usnic acid led to the result that, besides an effect upon *Staphylococcus aureus*, they exert also a very remarkable action against *Mycobacteria*. The action of *l*-usnic acid on different strains of *Mycobacteria* and other microorganisms is shown in table II. According to the results so far obtained by us, other acids of lichens behave in a similar manner.

¹ V. DE BARRY, Nature (Brit.) 158, 131 (1946).

Technique pour l'étude des propriétés vasoconstrictrices du sang veineux rénal

Depuis les expériences fondamentales de H. GOLDBLATT, J. LYNCH, R. F. HANZAL et W. W. SUMMERVILLE¹, qui ont mis en évidence les effets hypertenseurs de l'ischémie rénale, de nombreux auteurs se sont at-

¹ H. GOLDBLATT, J. LYNCH, R. F. HANZAL et W. W. SUMMERVILLE, J. exper. Med. 59, 347 (1934).

tachés à l'étude des rapports du rein avec l'hypertension. Comme l'hypertension par ischémie rénale se produit encore après énérvation du rein¹ et après sympathectomie bilatérale², on en conclut qu'elle est due à la présence, dans l'organisme, d'une substance vasoconstrictrice d'origine rénale, agissant directement sur la périphérie vasculaire. A l'appui de cette conception, on peut encore faire valoir qu'au cours de l'ischémie rénale, des propriétés vasoconstrictrices furent reconnues dans le sang provenant de la veine rénale³, alors que ces propriétés font défaut dans le sang de l'artère fémorale⁴, ceci probablement à cause de la forte dilution subie par la substance rénale lors de son passage dans la circulation générale. A la base du principe hypertenseur se trouverait la «rénine», produite dans le rein (d'après N. GOORMAGHTIGH, elle aurait son origine dans les

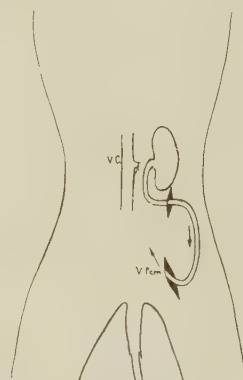


Fig. 1.

cellules afibrillaires⁵); cette «rénine» se combinerait avec une globuline du plasma et donnerait naissance à une substance appelée «angiotonine» par PAGE et ses collaborateurs, et «hypertensine» par HOUSSAY et son école.

Depuis quelques années, certains auteurs tendent à admettre que le principe vasoconstricteur produit par le rein ne serait pas seulement sécrété dans des conditions pathologiques d'ischémie rénale s'accompagnant d'hypertension, mais participerait également à la régulation de la pression artérielle générale comme une véritable hormone⁶. Il nous a semblé intéressant d'examiner expérimentalement si le rein peut être considéré comme une véritable glande à sécrétion interne intervenant dans l'homéostasie de la pression artérielle, et, dans ce but, nous avons mis au point la technique suivante (voir schéma): chez un chien, anesthésié à la morphine-chloralosane, nous prélevons au cou les deux

¹ I. H. PAGE, Amer. J. Physiol. 112, 166 (1935). – D. A. COLLINS, Amer. J. Physiol. 116, 616 (1936). – L. ELAUT, C. r. Soc. Biol. 123, 1244 (1936).

² C. HEYMANS, J. J. BOUCKAERT, L. ELAUT, F. BAYLESS et ADLI SAMAAN, C. r. Soc. Biol. 126, 434 (1937). – L. K. ALPERT, A. S. ALVING et K. S. GRIMSON, Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. 37, 1 (1937). – N. E. FREEMAN et I. H. PAGE, Amer. Heart J. 14, 405 (1937).

³ J. C. FASCILOLO, B. A. HOUSSAY et A. C. TAQUINI, J. Physiol. 94, 281 (1938).

⁴ C. HEYMANS et J. J. BOUCKAERT, Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. 39, 94 (1938).

⁵ N. GOORMAGHTIGH, «La fonction endocrine des artérioles rénales». R. Fonteyn, Louvain 1944.

⁶ A. S. HAMILTON et D. A. COLLINS, Amer. J. Physiol. 136, 275 (1942). – F. HUIDOBRO et E. BRAUN-MENENDEZ, Amer. J. Physiol. 137, 47 (1942). – Voir également: A. T. CAMERON: «Recent advances in endocrinology», Churchill, Ltd., p. 400 (London 1945).

veines jugulaires externes que nous anastomosons au moyen d'une canule de Payr. La veine fémorale gauche est ensuite dénudée et son bout central est anastomosé, au moyen d'une canule de Payr, avec l'extrémité proximale des jugulaires anastomosées prélevées antérieurement au cou; sur l'extrémité distale de ces jugulaires anastomosées, on place une canule de Payr. Enfin, l'abdomen étant incisé et la veine rénale gauche étant mise à nu, on glisse vivement, dans son bout rénal, la canule de Payr déjà fixée sur l'extrémité distale des veines jugulaires anastomosées; ceci peut se faire si rapidement que la circulation rénale n'en est que très passagèrement troublée. Une fois les anastomoses établies, le sang veineux du rein gauche est dérivé, par l'anastomose jugulaire, dans la veine fémorale gauche et se dirige, par son intermédiaire, vers la veine cave inférieure. L'abdomen étant refermé et l'anastomose veineuse étant extériorisée, il est facile maintenant de prélever, dans différentes conditions expérimentales, un échantillon de sang veineux rénal et d'examiner ses propriétés vasoconstrictrices; nous avons, dans ce but, fait usage de la technique de perfusion de l'oreille du lapin d'après KRAWKOW-BISSEMSKI, modifiée par J. H. GADDUM et H. KWIATKOWSKI¹.

La technique décrite ci-dessus nous semble présenter l'avantage de permettre le prélèvement d'échantillons de sang dans des conditions très favorables. En effet, les manipulations des organes splanchniques, réduites à un minimum au cours de l'établissement de l'anastomose, ne se répètent plus, une fois l'abdomen refermé; l'animal se remet très rapidement des suites de cette légère intervention et les prélèvements successifs de sang veineux rénal se font sans apporter aucune modification à la circulation rénale et sans nécessiter aucune manipulation des organes abdominaux. Les facteurs pouvant interférer avec une fonction rénale endocrine éventuelle ou avec la régulation de la circulation étant, par conséquent, réduits à un minimum, il est possible d'examiner, dans des conditions favorables, les effets, sur le pouvoir vasoconstricteur du sang rénal, d'une série de facteurs se rapportant à la régulation de la pression artérielle.

Nous avons l'intention de communiquer prochainement les résultats expérimentaux obtenus au moyen de la technique décrite ci-dessus.

J. J. BOUCKAERT et B. DE LANDSHEERE

Laboratoire de pathologie générale de l'Université de Gand (Belgique), le 7 janvier 1947.

Summary

A method is described allowing one to take samples of venous blood from the kidney, interferences with the kidney functions and with the regulation of the blood pressure being reduced to a minimum. The venous blood from the kidney is examined concerning its vasoconstrictor properties, under the influence of several factors acting on the blood pressure regulation.

¹ J. H. GADDUM et H. KWIATKOWSKI, J. Physiol. 94, 87 (1938).

La toxicité du gammexane

L'administration quotidienne par voie intramusculaire de 0,2 cm³ par kg d'une solution huileuse d'isomère γ d'hexachlorocyclohexane à des chiens entraîne

généralement au bout de quelques jours le développement d'un état d'apathie particulier; les animaux refusent la nourriture, maigrissent rapidement et meurent. Certains sujets sortent cependant de cet état, à la période terminale, pour manifester des crises convulsives cloniques plus ou moins fréquentes. Quand l'intoxication est poussée suffisamment loin, l'arrêt des injections n'a pas pour effet le rétablissement de l'animal.

L'intoxication chronique par le gammexane semble, en ordre principal, rompre l'équilibre nutritif des animaux et, en ordre accessoire, atteindre leur système nerveux. Un chien maintenu dans une cage à métabolisme saturée de vapeurs de ce dérivé chloré et recevant un régime pauvre en protéines est mort après 25 jours, atteint d'une atrophie jaune du foie.

Dans l'intoxication aiguë, au contraire, les phénomènes nerveux dominent. L'injection intraveineuse d'une solution alcoolique de gammexane (3,3 mg/kg) provoque l'apparition immédiate de convulsions. L'administration par sonde gastrique de 100 mg/kg du produit en solution huileuse ou en suspension aqueuse entraîne, au bout de 15 à 40 minutes, le développement de phénomènes convulsifs très violents. Des crises d'agitation clonique d'une durée de 30 à 60 secondes apparaissent toutes les 5 à 10 minutes; elles s'espacent au bout de quelques heures et l'animal se rétablit.

Ces convulsions sont d'origine centrale, car elles ne siègent qu'au niveau de la face chez l'animal dont la moelle est sectionnée dans la région cervicale supérieure; elles font place à une paralysie flasque dans les membres postérieurs après rachianesthésie lombaire.

La narcose réalisée au moyen d'anesthésiques tels que la chloralose et l'éther n'empêche nullement le développement des crises convulsives. Au contraire, l'administration d'une dose narcotique d'un barbiturate fait cesser instantanément les mouvements cloniques apparus à la suite de l'injection intraveineuse de gammexane à un chien anesthésié à la chloralose. Ces mouvements ne réapparaissent que pour une nouvelle injection d'une forte dose du dérivé chloré.

Chez l'animal en crise convulsive, le taux du calcium n'est guère modifié, mais dans plusieurs cas celui du potassium nous a paru augmenté.

D'après plusieurs de nos constatations préliminaires, l'intoxication par le gammexane est étroitement apparentée à celle du DDT. Nous poursuivons ces recherches dans le but d'établir le mécanisme d'apparition des phénomènes nerveux.

E. PHILIPPOT et M. J. DALLEMAGNE

Institut de thérapeutique expérimentale et Laboratoire de chirurgie expérimentale, Université de Liège et Laboratoire de recherches de la Société belge de l'azote et des produits chimiques du Marly, le 12 janvier 1947.

Summary

During chronic poisoning, gammexane chiefly provokes a disturbance of the nutritive balance of the dog: degeneration of liver occurs.

In acute poisoning, animals show clonic convulsions of central origin, often accompanied by an increase of the potassium level in the blood. Calcium concentration does not change.

The convulsions shown by the animal anesthetized with chloralose or ether are stopped under the influence of a barbiturate.

The Influence of Dyes on the Respiration of Baker's Yeast

In this paper we relate some observations on the influence of three types of dyes on the respiration of baker's yeast as measured by the Warburg technique in phosphate buffer ($p_H = 5.9$) at 28° C. These three types of dyes are (1) the acridines, (2) the thiazines, (3) the dyes belonging to the triphenylmethane compounds.

BERNHEIM¹ has shown that acridines are inhibitors of bacterial respiration. We have observed that crystal violet readily diminishes the respiration of baker's yeast and that methylene blue in concentrations of $2 \cdot 10^{-3}M$ and $10^{-3}M$ causes a drop in the respiration of baker's yeast.

The following dyes were studied: trypaflavine as a representative of the acridines, methylene blue as a representative of the thiazines and crystal violet as belonging to the triphenylmethane dyes. The three dyes cause a progressive inhibition of the respiration of baker's yeast in glucose-phosphate medium, the most potent inhibitor being crystal violet.

ALBERT² and coll. have shown the importance of the basic dissociation constant in acridine compounds. McILLWAIN proved that the toxicity of acridines towards the growth of *Bacterium coli* is reversed by nucleic acid and adenylic acid. This finding corresponds to the fact that WAGNER-JAUREGG³ and McILLWAIN⁴ found that definite compounds are formed *in vitro* between nucleid acid and acridines.

We have found that the inhibition of baker's yeast respiration caused by trypaflavine, methylene blue and crystal violet is at least partially reversed by yeast nucleid acid, yeast adenylic acid and adenosine triphosphate. We give here some instances of these reversions. The Warburg cups always contained 2 ml of fluid: 1 ml of a 1% yeast suspension in phosphate buffer $p_H 5.9$, 0.1 ml of glucose 10% and the necessary amounts of inhibitor and reversing agent in 0.9 ml.

Results expressed in mm³ CO₂ per hour.

No adenylic acid No trypaflavine	No adenylic acid trypaflavine: $10^{-3}M$	1500 γ adenylic acid; trypaflavine: $10^{-3}M$
114	10	34
116	16	39

No A.T.P. no crystal violet	No A.T.P. crystal violet $2.5 \cdot 10^{-4}M$	500 γ A.T.P. crystal violet $2.5 \cdot 10^{-4}M$
74	26	47
90	29	43

No nucleic acid No methylene blue	No nucleic acid Methylene blue: $2 \cdot 10^{-3}M$	500 γ nucleic acid Methylene blue: $2 \cdot 10^{-3}M$
88	44	60
85	47	66

¹ BERNHEIM: cited by A. ALBERT, Brit. J. exper. Pathol. 26, 185 (1945).

² A. ALBERT, S. D. RUBBO, R. J. GOLDACRE, M. E. DAVEY and J. D. STONE, Brit. J. exper. Pathol. 26, 160 (1945).

³ TH. WAGNER-JAUREGG, Z. physiol. Chem. 239, 188 (1936).

⁴ H. McILLWAIN, Biochem. J. 35, 1311 (1941).

Adenylic acid and nucleic acid were employed as Na-salt; A.T.P. as Ca-salt. These substances alone have no influence on the respirative rate.

The interpretation of this type of reversion seems rather easy as definite compounds between acridines on the one side, nucleic acid and nucleotides on the other have been described. BRACHET¹ described the fixation of toluidine blue (a thiazine) by nucleic acid and adenylic acid. It is likely that other nucleotides more especially of the co-enzyme type will react with dyes. So the inhibition of respiration by dyes might be considered as a diversion of co-enzymes. That acridines and methylene blue have a common or similar action is also proved by the experiments on cross adaptation by HINSHELWOOD² and coll.

Full details on these experiments and a discussion on quantitative relations and biological significance shall be published elsewhere.

This research was aided by a grant of the Ella Sachs Plotz Foundation, by gifts of adenylic acid by Messrs. Hoffmann-La Roche (Basle) and of A.T.P. by J. Banga.

L. MASSART, G. PEETERS, J. DE LEY
and R. VERCAUTEREN

Biological Department and Pharmacological Department of the Veterinary College University of Ghent, January 15, 1947.

Résumé

La respiration de la levure de boulangerie en milieu glucose-phosphate est inhibée par la trypaflavine, le bleu de méthylène, le violet de cristal. Cette inhibition disparaît du moins partiellement par addition d'acide nucléique, d'acide adénylique et d'A.T.P.

¹ J. BRACHET and J. JEENER: Enzymologia 11, 222 (1943-1945).

² J. M. G. PRYCE, D. S. DAVIS and C. N. HINSHELWOOD, Trans. Faraday Soc. 41, 465 (1945).

PRO LABORATORIO

Ein Verfahren zur kolorimetrischen Bestimmung des Thyroxins

Im Rahmen einer entwicklungsphysiologischen Untersuchung über die Anurenmetamorphose stellte sich das Bedürfnis nach einer einfachen chemischen Bestimmungsmethode des Thyroxins. Das in dieser Untersuchung ausgearbeitete kolorimetrische Analysenverfahren beruht auf der von W. KOMANT¹ entdeckten Diazoreaktion des Thyroxins: Thyroxin reagiert in sodaalkalischer Lösung bei tiefen Temperaturen mit Diazobenzolsulfosäure unter Bildung eines roten Farbstoffes. Da die sodaalkalische Zersetzung der überschüssigen Diazobenzolsulfosäure die Stabilität des Thyroxinfarbstoffes stark beeinträchtigt und daher eine direkte kolorimetrische Bestimmung des Thyroxins verunmöglicht, wurde versucht, diese Zersetzung in hinreichendem Maße zu hemmen. Dies gelingt, wenn man der Farbstofflösung zwischen 1 und 6 min nach Beginn der Kupplungsreaktion Natronlauge zufügt. Werden 6,5 Volumteile Farbstofflösung mit 1 Teil 2n- oder 3n-NaOH versetzt, so beträgt die Extinktionsabnahme zwischen 5 und 15 min nach Kupplungsbeginn nur noch

¹ W. KOMANT, Arch. exper. Path. 158, 116 (1930).

0,2–0,3% min⁻¹. Die Absorptionskurve des Thyroxinfarbstoffes im sichtbaren Spektralbereich (Fig. 1) weist ein deutliches Absorptionsmaximum bei $\lambda = 5100 \text{ \AA}$ auf. Von den Filtern des Pulfrichschen Stufenphotometers liegen die Filter S 50 und S 53 mit den Filterschwerpunkten 4960 und 5330 \AA dem Absorptions-

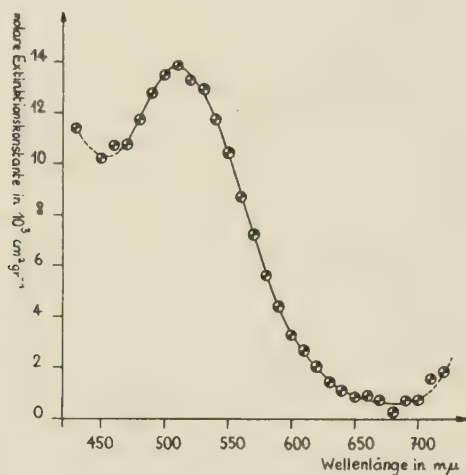


Fig. 1.

maximum am nächsten. In den vorliegenden Untersuchungen wurde das lichtstarke Grünfilter L 2 verwendet. Aus Fig. 2 geht hervor, daß das BEERSche Gesetz der Lichtabsorption im Konzentrationsintervall zwischen 0 und 10 mg/% für das vom Filter L 2 des Pulfrichschen Stufenphotometers durchgelassene Licht streng erfüllt ist. Der mit NaOH stabilisierte Farbstoff eignet sich daher zur kolorimetrischen Bestimmung des Thyroxins. Die in Fig. 1 zur Darstellung gelangende

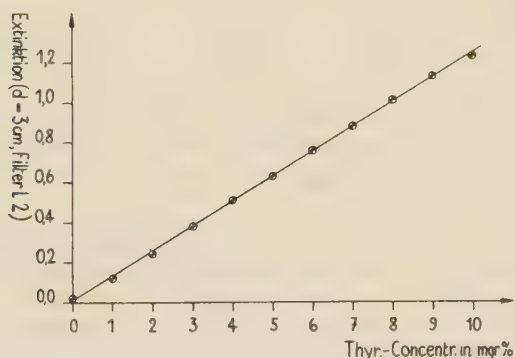


Fig. 2.

Eichkurve des Thyroxinfarbstoffes wurde mit Hilfe der Methode der linearen Regression aus den empirischen Extinktionswerten bestimmt.

Für die gewählten Versuchsbedingungen (Reagenzien, Mischungsverhältnis von Thyroxin-, Soda- und Diazobenzolsulfosäurelösung wie 1,0:0,8:0,8, NaOH-Zusatz zur Farbstofflösung wie 1:6,5, Extinktionsmessung mit dem Pulfrichschen Stufenphotometer) sind bei der kolorimetrischen Bestimmung des Thyroxins folgende Punkte zu beachten:

1. Die Kupplungsreaktion muß bei möglichst tiefen Temperaturen durchgeführt werden, da bei höheren

Temperaturen die sodaalkalische Zersetzung des überschüssigen Azoreagens die Kupplungsreaktion schon während den ersten Minuten wesentlich stört.

2. Da der Thyroxinfarbstoff unbeständig ist, wird der Farbstofflösung nach Ablauf der Kupplungszeit Natronlauge im Volumverhältnis 1:6,5 zugefügt, deren Konzentration 2, 3, 4 oder 5n betragen muß, um maximale Farbtintensität zu gewinnen.

3. Um maximale Farbtintensität und minimale Streuungen der Extinktionswerte zu erhalten, muß bei 0° C Kupplungstemperatur die Kupplungszeit zwischen 4 und 5 min gewählt werden.

4. Da die Extinktion der mit Natronlauge versetzten Farbstofflösung sich mit zunehmender Versuchszeit, wenn auch nur langsam, manchmal aber ziemlich unregelmäßig verändert, ist es vorteilhaft, die Farbstofflösung wenige Minuten nach der NaOH-Zugabe zu kolorimetrieren.

5. Für das gleichmäßige Ausfallen der Farbreaktion ist neben der Temperaturkonstanz ein gutes Durchmischen der Farbstofflösung nach der Zugabe von Azoreagens und nach der Zugabe der Natronlauge unbedingt erforderlich, sowie ein auf 1–2 sec genaues Einhalten der Kupplungszeit.

Unter Berücksichtigung der in den Punkten 1–5 festgelegten Bedingungen kann folgende Arbeitsvorschrift zur kolorimetrischen Bestimmung des Thyroxins aufgestellt werden: 5 cm³ der zu bestimmenden Thyroxinlösung werden 4 cm³ 10%ige Sodalösung zugefügt und das Gemisch auf 0° C abgekühlt. Die abgekühlte sodaalkalische Thyroxinlösung wird mit 4 cm³ frisch zubereiteter, ebenfalls auf 0° C abgekühlter Diazobenzolsulfosäurelösung (Herstellung nach den Angaben von WEISS und SSOBOLEW¹) bei 0° C unter guter, 15 sec dauernder Durchmischung versetzt. Die Durchmischung wird 1, 2, 3 min nach Beginn der Kupplungsreaktion wiederholt. Die Lösung nimmt dabei einen roten Farbton an. 4 min nach Kupplungsbeginn werden der Farblösung unter kräftigem Schütteln 2 cm³ 3n-NaOH zugefügt und das Bestimmungsgemisch (15 cm³) der Zimmertemperatur ausgesetzt. Die Messung der Extinktion erfolgt zwischen 5 und 7 min nach Kupplungsbeginn, respektive 1–3 min nach der NaOH-Zugabe mit dem Pulfrichschen Stufenphotometer, Filter L 2. Wird die Schichtdicke $d = 3 \text{ cm}$ gewählt, so läßt sich aus der Gleichung der Eichkurve die Thyroxinkonzentration durch Einsetzen der experimentell bestimmten Extinktion E zu

$$K = \frac{E - 0,007}{0,124} \text{ mg/\%}$$

berechnen. Unter Verwendung der Schichtdicke $d = 5 \text{ cm}$ lassen sich mit dieser Methode in 1 cm³ Bestimmungslösung gerade noch 10 γ Thyroxin quantitativ nachweisen.

Den Firmen F. Hoffmann-La Roche & Co. AG. und J.R. Geigy AG., Basel, sei für die Überlassung der Mittel bestens gedankt.

HERMANN MOSER

Zoologische Anstalt der Universität Basel, den 29. Januar 1947.

Summary

A colorimetric method for the determination of thyroxine has been worked out. Directions for practical use are given.

¹ M. WEISS und N. SSOBOLEW, Bioch. Z. 58, 119 (1914).

DISPUTANDA

Differenzierung der Wirkung von Desinfizienzien
in vitro

(Zur Diskussionsbemerkung von J. HIRSCH¹)

1. In der Einleitung unserer Mitteilung² wurde ausdrücklich erwähnt, daß J. HIRSCH³ die Desinfizienzwirkung in Bakterien-Atmungsversuchen vor uns beschrieben hat.

2. J. HIRSCH (*loc. cit.*) hat aber nicht, wie er in seiner Diskussionsbemerkung behauptet, die Wirkung von Desinfizienzien auf proliferierende Bakterien beschrieben, sondern nur die von einem Desinfiziens, von Rivanol, und zwar nur auf eine Bakterienart (*Bacterium coli*, *loc. cit.* Abb. 3 B, 5 B). Im Gegensatz zu dessen «bakterizidem Effekt» hat J. HIRSCH ebenda als «bakteriostatischen Effekt» die Wirkung von Sulfonamiden charakterisiert, welche wir bestätigen konnten⁴.

3. Die Behauptung von J. HIRSCH, daß Rivanol auf *Bact. coli* nach der von uns «Remissionstyp» genannten Art wirke, ist zweifelhaft, denn es scheint ihm entgangen

zu sein, daß wir für die Rivanolwirkung auf Kolibakterien den «Strahlentyp» fanden.

4. Da J. HIRSCH (*loc. cit.*) weder die Wirkung anderer Desinfizienzien auf die gleichen Bakterien (*Bact. coli*), noch die Wirkung irgendeines Desinfiziens auf verschiedene Bakterienarten beschrieben hat, konnte er die von uns differenzierten zwei Wirkungstypen von Desinfizienzien nicht beschreiben.

5. J. HIRSCH unterscheidet zwei Wirkungsarten als bakteriziden bzw. bakteriostatischen Effekt, von denen der eine bei einem Desinfiziens, der andere bei Sulfonamiden auftritt. Er glaubt, die von uns beschriebenen Wirkungstypen bei Desinfizienzien (Remissions- bzw. Strahlentyp) unter die von ihm beschriebenen Wirkungsarten eingruppiert zu können. – In unserem Falle aber handelt es sich nicht um die Differenzierung eines bakteriziden und bakteriostatischen Effektes. In beiden Fällen tritt ein bakterizider Effekt auf, dessen zeitlicher Verlauf aber bei suboptimalen Dosen in charakteristischer Weise verschieden ist.

Wir halten es daher nicht für richtig, die von uns beschriebenen Wirkungstypen bei Desinfizienzien mit den von HIRSCH gebrauchten Begriffen des bakteriziden bzw. bakteriostatischen Effektes zu identifizieren.

W. SCHULER

Wissenschaftliche Laboratorien der Ciba Aktiengesellschaft, Basel, den 25. Januar 1947.

Im Einverständnis mit den beiden Autoren J. HIRSCH und W. SCHULER schließen wir hiernit die Diskussion. Die Redaktion.

¹ J. HIRSCH, Exper. 2, 502 (1946).

² W. SCHULER, Exper. 2, 316 (1946).

³ J. HIRSCH, Studien über die mikrobiologischen Grundlagen der Sulfonamidtherapie, C. r. Soc. turque Sci. phys. et nat. 10, 1, Istanbul 1942, Kenan Basimevi.

⁴ W. SCHULER, Helv. physiol. acta 2, C 21 (1944); Schweiz. med. Wschr. 75, 34 (1945).

Nouveaux livres - Buchbesprechungen - Recensioni - Reviews

Principles of Micropalæontology

By MARTIN F. GLAESSNER. 296 pp.

(Melbourne University Press in association with Oxford University Press, Melbourne and London, Sept. 1945)

Mit diesem Werk kommt GLAESSNER einem immer deutlicher werdenden Bedürfnis entgegen, bestanden doch neben den fast ausschließlich systematisch orientierten, nur die Foraminiferen behandelnden, und zum Teil veralteten Handbüchern von CHAPMAN, GALLOWAY und CUSHMAN keine Werke, die die Mikropaläontologie als einheitliches Arbeitsgebiet darstellten. Da sie sich erst seit etwa 1920 als besonders und vor allem für die Petroleumindustrie wichtigen Teil der Paläontologie entwickelt hat, ist die Mikropaläontologie zudem in den allgemein paläontologischen Lehrbüchern stark vernachlässigt worden. Mikro- und Megapaläontologie lassen sich aber nicht voneinander trennen. Beide sind Teile ein und derselben Wissenschaft und verfolgen innerhalb der Paläontologie als sich vielfältig berührende Arbeitsgebiete die gleichen Ziele.

Wie die umfangreiche Bibliographie zeigt, sind die mikropaläontologischen Untersuchungen in zahlreichen oft schwer zugänglichen Spezialarbeiten verstreut und es ist das große Verdienst GLAESSNERS, dieses Wissen in übersichtlicher Form vereinigt zu haben. Hin und wieder wäre eine ausführlichere Darstellung wünschenswert gewesen. Leider konnten nur die Arbeiten bis etwa 1940 berücksichtigt werden.

Außer auf das eigentliche Hauptgebiet der Mikropaläontologie, die Foraminiferen, wurde sehr ausführlich auch auf die übrigen Mikrofossilien eingegangen und deren stratigraphische Bedeutung abgeklärt. In einem besonderen Kapitel werden die Ansammlungsmethoden und die Untersuchungsmethoden besprochen.

Die vom Autor vertretene Systematik der Foraminiferen weicht in mancher Beziehung von der gebräuchlichen Klassifikation CUSHMANS ab. Homöomorphe Gruppen sind nicht unbedingt als systematische Einheiten aufzufassen. Vor Abklärung der phylogenetischen Beziehungen muß jeweils die Morphologie im einzelnen bekannt sein. Mit Recht wird darauf hingewiesen, daß diese Forderung heute nur in den seltensten Fällen erfüllt ist. Gerade in der Paläontologie, wo das zur Verfügung stehende Untersuchungsmaterial nur einen äußerst kleinen Teil der fossilen Lebewesen einer bestimmten geologischen Zeitperiode umfaßt, geht die Verfeinerung des systematischen Gebäudes sehr langsam vor sich. In verschiedenen Punkten ist die GLAESSNERsche Systematik derjenigen von CUSHMAN u. a. vorzuziehen. Wertvoll ist neben mehreren Tafeln und vielen Textfiguren eine Übersichtstabelle über die stratigraphische Dauer der einzelnen Foraminiferen – Genera.

Besonderes Gewicht legt GLAESSNER auf die Paläoökologie der Foraminiferen und auf ihre biostratigraphische Bedeutung. Die Beziehungen zwischen Fauna und Fazies werden eingehend diskutiert. Vorzüglich ist die Darstellung der Korrelationsprinzipien, die ja grund-

sätzlich nicht nur für die Mikrofossilien, sondern für jede Gruppe von Fossilien Geltung besitzen, und die deshalb auch allgemeines Interesse verdient.

In einem Schlußkapitel geht der Autor noch auf die Anwendung der Mikropaläontologie in der geologischen Exploration und in der Ölfeldexploitation in den verschiedenen petroleumführenden Regionen der Welt ein.

P. BRÖNIMANN

Currents in Biochemical Research

By DAVID E. GREEN, 486 pp.

(Interscience Publishers, Inc., New York 1946) (30s)

Der Herausgeber ist davon ausgegangen, daß der heutige Wissenschaftler zufolge der stetig zunehmenden Spezialisierung gezwungen ist, von einem sich verengernden Wissensgebiet mehr und mehr zu kennen. Um Übersichtsreferate zu erhalten, welche gleichzeitig aktuell sind und in der Terminologie ihrer Definitionen und Aspekte allgemein verständlich bleiben, hat er 30 der führenden Wissenschaftler der USA. ersucht, nach einem gewissen Schema über ihr Arbeitsgebiet zu berichten. Die Auswahl der Themata beleuchtet ins-

besondere die Bedeutung der modernen Biochemie für die Medizin, die Landwirtschaft und manche soziale Probleme. Namen wie W. M. STANLEY (Virus), R. J. DUBOS (Bakterienzelle), D. VAN SLYKE (quantitative Analyse in der Biochemie), J. S. FRUTON (enzymatische Hydrolyse und Synthese von Peptidbindungen), D. RITTENBERG und D. SHEMAIN (Isotopentechnik bei Stoffwechseluntersuchungen), I. FANKUCKEN und H. MARK (Röntgenstrahlenanalyse von Faserproteinen) sowie M. HEIDELBERGER (Immunochemie) bieten Gewähr für eine kompetente Beurteilung der neuesten Entwicklung dieser Fachgebiete. Von besonderem Interesse ist ferner auch der Beitrag von L. C. DUNN über die Organisation und die Unterstützung der Wissenschaft in den USA. Es wird dargelegt, welche außerordentliche Wichtigkeit für die Ziele der Grundlagenforschung den großen privaten Fonds zukommt; ebenso hat die Erfahrung gezeigt, daß der amerikanische Wissenschaftler die Versuchslaboratorien der Industrie dem bundesstaatlich dirigierten Wissenschaftsbetrieb vorzieht. Schließlich wird auch die gewaltige Anstrengung erwähnt, welche zur Koordination der amerikanischen Wissenschaft notwendig war, damit der teilweise beträchtliche Vorsprung der Deutschen eingeholt werden konnte.

CH. WUNDERLY

Informations - Informazioni - Notes

Experientia majorum

Die Entdeckung der Nutation der Erdachse vor 200 Jahren

Das endgültige Eindringen des kopernikanischen Systems in das Bewußtsein der neuzeitlichen Naturwissenschaft am Ende des 17. Jahrhunderts stellte die Astronomen vor die Aufgabe, durch Messung der kleinen periodischen Änderung der Fixsternpositionen – die sogenannte jährliche Parallaxe – den empirischen Beweis für die Richtigkeit dieses Weltsystems zu erbringen. Den ersten ernsthaften Versuch zur Messung einer Fixsternparallaxe unternahm R. HOOKE, indem er mittels eines HUYGHENSSCHEN Luftfernrohrs, dessen Objektiv im Schornstein und dessen Okular im Keller eines Hauses mit durchbohrten Stockwerken stabil befestigt waren, fortlaufend den Zenitstern γ Draconis beobachtete¹. Die von ihm konstatierte Änderung der Kulminationszenitdistanz konnte jedoch nicht als «parallaktisch» verbürgt werden, obwohl sie eine jährliche Periode zeigte. Ebenso ließen die Messungen PICARDS und FLAMSTEEDS am Polarstern keinen eindeutigen Schluß auf das Vorhandensein einer Fixsternparallaxe zu.

Trotz den Mißerfolgen dieser berühmten Vorgänger ließ sich der Amateurastronom S. MOLYNEUX nicht entmutigen und beobachtete zusammen mit Rev. JAMES BRADLEY (1692–1762, seit 1721 Astronomieprofessor in Oxford) auf seiner Privatsternwarte zu Kew bei London wiederum den HOOKESCHEN Stern γ Draconis, der als Zenitstern von Refraktionseinflüssen frei war und dessen Kulmination wegen seiner Helligkeit (2^m.4) auch bei Tage beobachtet werden konnte. Im Jahre 1726/27

konnte BRADLEY, der nun die Beobachtung allein fortführte, erstmals mit Sicherheit eine jährliche Änderung der Deklination von γ Draconis um etwa 40" nachweisen. Da aber nach diesem Befund die Amplitude dieser Periode zu groß war und deren Extrema mit den Quadraturen der Erde zusammenfielen, erkannte BRADLEY bald, daß es sich bei dieser Erscheinung um den (relativistischen) Effekt der Aberration des Lichtes handelt, womit er zwar keine Parallaxe, aber doch den ersten empirischen Beweis für die kopernikanische Bewegung der Erde um die Sonne fand¹.

BRADLEY gab sich aber mit einer einzigen Beobachtungsserie nicht zufrieden; und, um zur Kontrolle auch andere helle Sterne in der Nähe des Zenits beobachten zu können, ließ er 1727 einen von GRAHAM konstruierten Zenitsektor in Wansted aufstellen, der ihm Messungen bis zu 6¼ Grad Zenitdistanz gestattete, so daß er neben γ Draconis und 35 *Hev. Camelopardalis* auch die hellen Sterne α Cassiopeiae, τ Persei, α Persei und η Ursae maioris einer ganzen Zone beobachten konnte. Das GRAHAMSCHE Instrument (Fig. 1) wurde an zwei von West nach Ost gerichteten Zapfen in festen Wandlagern aufgehängt; der Fernrohrtrubus bewegte sich an einem 12½ Grad langen, an einer Wand befestigten Bogen mit 5'-Teilung vorbei. Mittels eines Gewichts wurde der Tubus gegen zwei Schrauben gedrückt, wobei die eine als Mikrometer mit Teilkopf, die andere bloß als Sicherungsschraube diente. Die Stellung des Sektors konnte an dem vom Zapfenmittel herabhängenden Lot abgelesen werden. Mit der Mikrometerschraube ließ sich der in der Nähe des Zenits kulminierende Stern immer so einstellen, daß er vom Mittelfaden des in der Brennebene des Objektivs im Okular angebrachten

¹ Attempt to prove the motion of the earth. (Lectones Cutlerianae, I, London 1679).

¹ Account of a new discovered motion of the fixed stars (Phil. Trans. 406, 1728).

Fadenkreuzes biseziert wurde. Die GRAHAMsche Konstruktion verbürgte eine große Festigkeit in der Aufstellung des Instruments, und bei genügender Kontrolle des Kollimationsfehlers ließen sich Messungen bis auf Bogensekunden genau ausführen. Die Beschränkung auf eine relative Methode, indem bloß die Zenitdistanzänderungen relativ zur Lotrichtung gemessen wurden, ermöglichte aber gerade BRADLEYS Entdeckungen¹.

Die mit diesem Instrument zur Kontrolle der Aberration durchgeführten Messungen zeigten nun bald neben der jährlichen noch eine, zunächst unerklärliche, etwa 18½-jährige Periode mit einer Amplitude von rund 20". Schon während seiner Beobachtungen kam BRADLEY

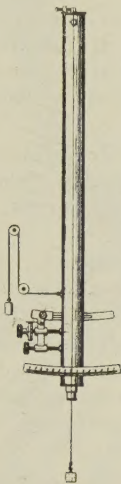


Fig. 1. Zenitsektor von GRAHAM (1725).

auf die Vermutung, daß dieser Effekt auf einer nicht vollständigen Berücksichtigung der Präzession im Fixsternort beruhe, indem die Präzessionsbewegung noch von einer 18½-jährigen Nebenschwankung der Erdachse überlagert wird. Diese Vermutung aber verdichtete sich zur Gewißheit, als er konstatierte, daß die Änderung der Deklinationen bei Sternen, die um 180° in Rektaszension differieren, im entgegengesetzten Sinn verläuft und schließlich 1745/46 die Sterne wieder ihren ursprünglichen Ort wie zu Beginn der Beobachtungsepoche 1727 einnahmen (Tab. I). Ein Vergleich mit den Tafeln zur Bestimmung der jährlichen Präzession für die verschiedenen Lagen der Mondknoten, die JOHN MACHIN berechnet hatte, bestätigte BRADLEYS Vermutung über die Ursache dieser «Nutation» der Erdachse.

Da nämlich die Schnittlinie (Knotenlinie) der zueinander um rund 5° geneigten Mond- und Erdbahn in etwa 18,6 Jahren eine Umdrehung in der Ekliptik vollzieht, muß die lunisolare Präzession in der Erdachse infolge der gemeinsamen Gravitationswirkung von Sonne und Mond auf den äquatorialen Wulst der Erde eine rund 18½-jährige Störung erleiden. Denn die Sonne versucht, die Erdachse senkrecht zur Ekliptik, der Mond aber senkrecht zur Mondbahn zu richten; infolge der Umlaufbewegung der Mondbahn in rund 18½ Jahren muß sich deshalb diese Periode im Schwanken der Erdachse widerspiegeln. In seiner Abhandlung von 1747 «A letter to the Right honourable George Earl of Macclesfield

¹ «As mine was originally designed to take only the Differences of the Zenith Distances of Stars, in the various Seasons of the Year, without any View of discovering their true Places...» (Phil. Trans. 1747, p. 7).

concerning an apparant Motion observed in some of the fixed Stars; by JAMES BRADLEY D. D. Astronomer Royal, and F. R. S.» (Phil. Trans. No. 485, 1747, pp. 1–43) erklärte deshalb BRADLEY den nach Anbringen der Präzession und Aberration noch übrigbleibenden Fehler in den Fixsterndeklinationen als ein

Tabelle I
(Resultate aus 300 Beobachtungen BRADLEYS)
(aus Phil. Trans. 1747, p. 27)

<i>γ Draconis</i>	South of 38°25'	Pre-cession	Aber-ration	Nuta-tion	Mean Dis-tance
1727 September 3	70'5	−0'4	19'2	−8'9	80'4
1728 March 18	108.7	−0.8	−19.0	−8.6	80.3
September 6	70.2	−1.2	19.3	−8.1	80.2
1729 March 6	108.3	−1.6	−19.3	−7.4	80.0
September 8	69.4	−2.1	19.3	−6.9	80.2
1730 September 8	68.0	−2.9	19.3	−3.4	80.5
1731 September 8	66.0	−3.8	19.3	−1.0	80.5
1732 September 6	64.3	−4.6	19.3	+2.0	81.0
1733 August 29	60.8	−5.4	19.0	+4.8	79.2
1734 August 11	62.3	−6.2	16.9	+6.9	79.9
1735 September 10	60.0	−7.1	19.3	+7.9	80.1
1736 September 9	59.3	−8.0	19.3	+9.0	79.6
1737 September 6	60.8	−8.8	19.3	+8.5	79.8
1738 September 13	62.0	−9.6	19.3	+7.0	78.7
1739 September 2	66.6	−10.5	19.2	+4.7	80.0
1740 September 5	70.8	−11.3	19.3	+1.9	80.7
1741 September 2	75.4	−12.1	19.2	−1.1	81.4
1742 September 5	76.7	−12.9	19.3	−4.0	79.1
1743 September 2	81.6	−13.7	19.1	−6.4	80.6
1745 September 3	86.3	−15.4	19.2	−8.9	81.2
1746 September 17	86.5	−16.2	19.2	−8.7	80.8
1747 September 2	86.1	−17.0	19.2	−7.6	80.7

Schwanken der Erdachse gemäß der 18½-jährigen Mondknotenperiode, indem der wahre Pol des Erdäquators um den mittleren Äquatorpol in 18,6 Jahren mit einer Winkelabewegung von 18" rotiert. Der mittlere Äquatorpol aber bewegt sich dabei jährlich um rund 50" auf dem Mantel eines Kegels mit durchschnittlich 23½ Grad Öffnung weiter, um in etwa 26000 Jahren die gesamte Präzessionsbewegung zu vollenden.

Indem die Kontrollbeobachtungen zum Phänomen der Aberration zur weiteren Entdeckung führten, daß die Erdachse in Wirklichkeit nicht längs eines Kegelmantels, sondern in einem wellenförmig gefalteten Mantel die schon von NEWTON mechanisch erklärte Präzession beschreibt, gelangen BRADLEY auf der vergeblichen Suche nach der kopernikanischen Fixsternparallaxe «les plus brillantes et les plus utiles découvertes du siècle» (DELAMBRE). An der genauen, detaillierten Erklärung der von ihm entdeckten wahren Präzessionsbewegung der Erdachse erproben dann direkt daran anschließend um die Mitte des 18. Jahrhunderts die großen Mathematiker EULER und D'ALEMBERT die Kräfte ihrer analytischen Mechanik.

J. O. FLECKENSTEIN

Il Centro Ricerche Geominerarie dell'I.R.I. (Napoli)

Il Centro Ricerche Geominerarie fu costituito dall'Istituto per la Ricostruzione Industriale (I.R.I.), nell'ottobre 1941, con i seguenti compiti:

1.^o studiare in modo definitivo taluni problemi geominerari italiani;

2.^o preparare un certo numero di tecnici italiani nel campo del rilevamento geologico e della prospezione.

La direzione del Centro fu affidata al geologo svizzero Prof. D.^r ALFREDO RITTMANN, il quale fu coadiuvato da due geologi svizzeri (il D.^r C. E. BURCKHARDT ed il D.^r A. SPICHER) e da alcuni ingegneri italiani. Il lavoro di laboratorio fu eseguito in un primo tempo presso l'Istituto di Giacimenti Minerari dell'Università di Roma, e poi presso l'Istituto di Geologia Applicata e di Arte Mineraria dell'Università di Napoli, diretto dal Segretario del Centro Prof. Ing. FELICE IPPOLITO.

Il primo problema affidato al Centro fu quello concernente la possibilità di rinvenire, nei terreni paleozoici italiani, accumuli di carbon fossile industrialmente sfruttabili. L'attenzione fu rivolta al Monte Pisano ed alle Alpi Apuane, ove già erano in corso perforazioni e ove la possibilità di rinvenire carbone era da tempo dibattuta dai geologi.

Al Monte Pisano, dallo studio eseguito, è stata accertata la presenza di una falda di ricoprimento (*falda toscana*), che ha portato terreni mesozoici e cenozoici, con lembi di Paleozoico alla base, al di sopra della serie autoctona costituita dal massiccio paleozoico della zona orientale del Monte e dai terreni mesozoici del versante occidentale della valle del Guappero (M. San Giuliano, Moriglion di Penna, M. delle Croci, M. del Ricco, ecc.). Nel suo seno inoltre la falda toscana ha subito un ulteriore scorrimento, che ha portato all'accavallamento del Cretacico (calcare *maiolica*) fin circa sul Retico facendo scomparire talora, quasi completamente, gli affioramenti del Giurassico¹.

Alle Alpi Apuane è stato accertato che tutta la pila dei sedimenti, a prescindere da quelli più recenti dal Pontico ad oggi, deve scindersi in tre serie sovrapposte e precisamente:

1.^o *serie ligure*, dal Malm all'Eocene Inferiore;

2.^o *serie toscana*, dal Trias Medio-Superiore all'Eocene, eventualmente con lembi di Paleozoico alla base;

3.^o *serie autoctona e parautoctona*, dal Permo-Carbonico all'Eocene («pseudomacigno»).

Anche qui, come al M. Pisano, la serie toscana presenta tracce di ulteriori fenomeni di «avanscorrimenti» (*Vorschiebungen*), visibili specialmente in Garfagnana².

Per quanto concerne i risultati pratici dello studio, volto all'accertamento dell'esistenza di accumuli di carbon fossile industrialmente utilizzabili, si poté senz'altro dichiarare che le conclusioni sono negative sia in merito all'esistenza di accumuli di carbon fossile industrialmente utilizzabili e sia in merito alla convenienza tecnica ed economica di eseguire altre ricerche geominerarie, prospezioni e trivellazioni per carbone nelle regioni studiate.

*

¹ F. IPPOLITO, Boll. Soc. Geol. ital. 62 (1943); *ibid.* 63 (1945).
C. E. BURCKHARDT, Eclog. geol. Helv. 36, 1 (1943); Boll. Soc. Geol. ital. 64 (1946).

² F. IPPOLITO, Sulla geologia delle Alpi Apuane, Atti Accad. Pontificia delle Scienze 10 (1946).

Sullo scorcio del 1944 la direzione del Centro proponeva all'I.R.I. lo studio geologico della Calabria, mossa dalla considerazione che fra tutte le regioni italiane quella è una delle meno conosciute dal punto di vista geologico. Per poter emettere, d'altra parte, un parere sulle possibilità minerarie della Calabria è indispensabile eseguire uno studio geologico della regione, accompagnato da rilievi di dettaglio di vaste zone per stabilire le relazioni esistenti tra le rocce cristalline e le ricordate mineralizzazioni.

Il programma del Centro fu accettato e la campagna in Sila fu iniziata nella primavera del 1946.

I risultati provvisori raggiunti nel '46, si possono brevemente riassumere come segue:

1.^o È stata definitivamente accertata la presenza di una falda cristallina di ricoprimento, che interessa un'area vastissima; gli studi futuri dovranno precisare la sua reale estensione ed eventualmente la ubicazione delle sue radici.

Ciò significa che uno dei punti maggiormente discussi della geologia calabrese, cioè l'esistenza o meno di falde di ricoprimento, deve intendersi, per lo meno qualitativamente, chiarito.

2.^o Questa falda cristallina è costituita da rocce granitiche e da una numerosa serie di catamorfiti, che formano il tetto dei plutoni diapirici di granito.

3.^o Il cosiddetto «granito arcaico» del CORTESE¹ si è rivelato essere un complesso di graniti diapirici erciniani, attraversato da numerosi dicchi granitici, leucotonalitici, aplitici e lamprofirici appartenenti al medesimo ciclo magmatico.

4.^o I cosiddetti «graniti anfibolici» e «dioriti» del CORTESE sono invece rocce ultramorfiche e fanno probabilmente parte dell'antico tetto sedimentario del plutone granitico; costituiscono cioè, per lo meno nella zona del M. Carlo Magno, quello che i geologi anglosassoni chiamano un *roof pendant*.

5.^o Il muro della falda cristallina è, in Sila, formato da filladi e altre epimetamorfite, probabilmente provenienti da sedimenti paleozoici, mentre nella catena del litorale tirrenico è costituito da un'ampia serie di rocce sedimentarie, che comprende probabilmente il Permo-carbonico, il Trias (formazione anidritico-dolomitica) e tutto il Mesozoico Medio e Superiore *in facies* geosinclinale (argille, arenarie e ofioliti).

6.^o È stata scoperta una serie di colate e cupole riolitiche e microgranitiche appartenenti ad un ciclo di vulcanesimo recente, posteriore al ricoprimento ed alla denudazione dei graniti².

7.^o È stata accertata la presenza di numerose grandi faglie, collegabili al recente sollevamento della zona silana.

Benché lo studio petrografico del materiale raccolto sia ancora in corso, in base ai punti sopra riportati si possono già trarre alcune conclusioni generali.

La regione silana ha certamente subito gli effetti di due orogenesi: durante la prima, erciniana, si sono formati i grandi ammassi di graniti diapirici e le catamorfite; durante la seconda, alpina, si è avuto la formazione della falda cristallina di ricoprimento prima, il vulcanesimo orogenetico (rioliti) poi, ed infine il sollevamento recente accompagnato da una tettonica di faglie.

FELICE IPPOLITO

¹ Mem. descr. Carta Geol. d'Italia 9 (Roma 1895, ristampa 1934).

² A. RITTMANN, Sull'esistenza di colate riolitiche recenti in Sila, Rend. Accad. naz. dei Lincei (1946).

DDT **Geigy** DDT



J. R. Geigy A. G. Basel (Schweiz)

Schöpfer und Pioniere der DDT-Insektizide

ACÉTYLARSAN - ANTERGAN - BÉVITINE - DAGÉNAN - DMELCOS

NOVARSÉNOBENZOL BILLON - PROPIDON - STOVARSOL - THIAZOMIDE - VITASCORBOL - NICOTAMIDE SPECIA



Présente
une
gamme
de médicaments
ressortissant
à toutes
les branches
de la
thérapeutique

ANTI-HISTAMINIQUES
DE SYNTHÈSE
ARSENICAUX
BARBITURIQUES
SULFAMIDES
VITAMINES
VACCINS

SOCIÉTÉ PARISIENNE
D'EXPANSION CHIMIQUE

-Specia- S.A.

MARQUES POULENC FRÈRES & "USINES DU RHÔNE"

21, Rue Jean Goujon

PARIS (VIII^e)

NEO-DMESTA - ORTÉNAL - SEPTAZINE - SONÉRYL - RUTONAL

NEO-DMÉTYS - NEO-DMÉGON - FONTAMIDE - ERGORONE - FLÉTASE - FONTARSOL - GARDÉNAL - SUMÉDINE